
Ultraschnelle Fluoreszenzspektroskopie zu Photostabilität und Photoreaktivität von Thioindigo- und Hemithioindigo-basierten Farbstoffmolekülen

Franziska Graupner



München 2015

Ultraschnelle Fluoreszenzspektroskopie zu Photostabilität und Photoreaktivität von Thioindigo- und Hemithioindigo-basierten Farbstoffmolekülen

Franziska Graupner

Dissertation

an der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Franziska Graupner
aus Karl-Marx-Stadt.

München, den 10. Juni 2015

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Zinth

Zweitgutachter: Prof. Dr. Regina de Vivie-Riedle

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juli 2015

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	vii
Abstract	ix
1. Das Streak-Kamera - Fluoreszenzexperiment	1
1.1. Einführung in die zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie	1
1.2. Das Streak-Kamera - System	6
1.2.1. Der Weg zur photoelektronischen Streak-Kamera	6
1.2.2. Bauteile und Funktionsweise einer photoelektronischen Streak-Kamera	9
1.2.3. Betriebsmodi der Detektionseinheit aus Streak- und CCD-Kamera	11
1.2.4. Systematische Fehler	17
1.3. Das Streak-Kamera - Fluoreszenzexperiment	19
1.3.1. Maßgeschneiderte Anregungsimpulse	21
1.3.2. Das Fluoreszenzexperiment	22
1.3.3. Die Streak-Kamera - Detektionseinheit	25
2. Thioindigo und Derivate	35
2.1. Einleitung	35
2.1.1. Die Geschichte des Naturindigo und der Textilfärberei	35
2.1.2. Indigogewinnung und Indigosynthese	37
2.1.3. Indigo, Thioindigo und die neuen Derivate	40
2.2. Untersuchungen an Thioindigo und Derivaten	48
2.2.1. Tageslichtstudie und Langzeitbelichtungsexperiment	48
2.2.2. Stationäre Absorptions- und Emissionsmessungen	50
2.2.3. Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen	52
2.2.4. Transiente Absorptionsmessungen	55
2.2.5. Diskussion der experimentellen Ergebnisse	57
2.2.6. Quantenchemische Simulation der Thioindigoderivate	58
2.2.7. Zusammenfassung des photophysikalischen Reaktionsmodells .	62
2.3. Thioindigo in Säure	63
2.3.1. Langzeitbelichtungsexperimente	65
2.3.2. Stationäre Absorptions- und Emissionsmessungen	66
2.3.3. Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen	71
2.3.4. Interpretation der experimentellen Ergebnisse	74

3. Erweiterung des Reaktionsmodells der Hemithioindigo - Photoschalter	
Eine kombinierte Lösungsmittel- und Substituentenstudie	79
3.1. Einführung	80
3.1.1. Photochemische Schaltermoleküle	80
3.1.2. Hemithioindigo – Stand der Forschung	82
3.2. Analyse des Lösungsmittelleffekts und das erweiterte Reaktionsmodell	87
3.2.1. Stationäre Untersuchungen an unsubstituiertem 5-m-HTI . . .	88
3.2.2. Zeitaufgelöste Untersuchungen an unsubstituiertem 5-m-HTI .	91
3.2.3. Quantenchemische Rechnungen zu unsubstituiertem 5-m-HTI	95
3.2.4. Das erweiterte Reaktionsmodell	99
3.2.5. Kombinierte Substituenten- und Lösungsmittelstudie	102
4. Zusammenfassung	109
A. Material und Methoden	113
A.1. Kapitel 2: Indigo, Thioindigo und Derivate	113
A.1.1. Synthese	113
A.1.2. Belichtungsexperiment zur Untersuchung der Photoisomerisation	113
A.1.3. Stationäre Absorptions- und Emissionsmessungen	114
A.1.4. Parameter der zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen an DHTI, HMTI und DMTI	114
A.1.5. Messungen der transienten Absorption an DHTI und DMTI .	115
A.1.6. Quantenchemische Rechnungen zu DHTI und DMTI	115
A.1.7. Präparation der Thioindigo- Farbstofflösungen mit Säurezugabe	116
A.1.8. Parameter der zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen an Thioin- digo	117
A.2. Kapitel 3: Die 5-Methyl-HTI- Photoschalter	118
A.2.1. Stationäre Absorptions- und Emissionsmessungen	118
A.2.2. Präparation der 5-Methyl-HTI- Farbstofflösungen, Referenzspektren des Z- Isomers	118
A.2.3. Transiente Absorptionsmessungen an 5-Methyl-HTI	119
A.2.4. Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen an 5-Methyl-HTI	119
A.2.5. Quantenchemische Rechnungen an 5-Methyl-HTI	121
B. Datenübersicht spektroskopischer Untersuchungen	
an 5-Methyl-HTI-Derivaten in Methanol	123
Abbildungsverzeichnis	125
Tabellenverzeichnis	127
Literatur	129

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Photostabilität und Photoreaktivität von Thioindigo- und Hemithioindigo-basierten Farbstoffen. Diese Untersuchung umfasst zum einen die Analyse des Relaxationsmechanismus von Thioindigo und Derivaten nach Photoanregung. Zum anderen wird die Z→E Photoisomerisation des Hemithioindigo-Photoschalters untersucht. Zur Untersuchung beider Reaktionsmechanismen eignen sich zeitaufgelöste Methoden der Fluoreszenzspektroskopie aufgrund der Sensitivität hinsichtlich angeregter Zustände. Für die Experimente wurde ein neuer Aufbau mit durchstimmbaren Anregungsimpulsen im Wellenlängenbereich von 260 nm bis 640 nm und einer Streak-Kamera - Detektionseinheit entwickelt.

Der Relaxationsmechanismus von Thioindigo und Derivaten: Zunächst wurde der Einfluss von Phenylringssubstituenten bzw. saurer Lösungsmittel auf die Photostabilität des Thioindigos untersucht. Die stationäre Charakterisierung zeigt eine Korrelation hoher Photostabilität mit äußerst geringer Fluoreszenzquantenausbeute. Die Fluoreszenzlebensdauer wurde anhand zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen bestimmt. In Kombination mit transienten Absorptionsexperimenten wurde ein Einzelprotonentransfer als Ursache für die ultraschnelle Relaxation identifiziert. Dieser erfolgt innerhalb von 10 ps vom protonendonierenden Substituenten bzw. im Bereich von 300 ps von Lösungsmittel zum Carbonylsauerstoff des Thioindigo-Grundchromophors. Ohne Protonentransfer erfolgt die Deaktivierung ausschließlich über strahlende Kanäle (Fluoreszenzquantenausbeute $\eta \approx 1$). Die dadurch erhöhte Verweildauer von ≈ 10 ns im angeregten Zustand stärkt die Bedeutung langsamer destruktiver Kanäle sowie sukzessiver Mehrphotonenabsorption um drei Größenordnungen. Das erarbeitete Reaktionsmodell wurden durch quantenchemische Analysen von Modellsystemen substituierter Thioindigoderivate der Gruppe Prof. de Vivie-Riedle bestätigt.

Das erweiterte Reaktionsmodell des Hemithioindigo-Photoschalters: Der Lösungsmiteleinfluss auf die Photophysik des HTI-Photoschalters zeigt sich in einer verlangsamten Reaktionskinetik mit zunehmender effektiver Polarität des Lösungsmittels. Dabei belegen zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen eine starke Beeinflussung der Reaktionskinetik durch Lösungsmittelleffekte. Anhand dieser Ergebnisse, ergänzt durch transiente Absorptionsexperimente sowie quantenchemische Berechnungen molekularer Dipolmomente der HTI-Intermediate (Arbeitsgruppe Prof. de Vivie-Riedle), konnte das etablierten Reaktionsmodell zu einem vollständigen Bild kombinierter Lösungsmittel- und Substituenteneffekte erweitert werden.

Abstract

This thesis presents two studies on photostability and photoreactivity of thioindigo- and hemithioindigo-based compounds. The investigation of thioindigo and its derivatives is focussing on the relaxation mechanism after photoexcitation. The second study of the hemithioindigo based photoswitches concentrates on the Z→E photoisomerisation. To analyze the mechanism of both systems time resolved fluorescence techniques are well suited due to their sensitivity regarding excited state dynamics. For these experiments a new setup with broadband tunable femtosecond excitation pulses (wavelengths ranging from 260 nm to 640 nm) and a streak-camera based fluorescence detection unit has been developed.

The Relaxation Mechanism of Thioindigo and Derivatives: The influence of phenyl ring substituents as well as acid environments on the photostability of thioindigo compounds was investigated. Stationary characterizations indicate a correlation of higher photostability with decreasing fluorescence quantum yield. Corresponding fluorescence lifetimes were found by time resolved fluorescence measurements. In combination with transient absorption measurements a single proton transfer (SPT) was identified to promote the ultrafast relaxation. On the 10 ps timescale the proton has been transferred from the donating substituent to the carbonyl oxygen of the thioindigo chromophor. Without the possibility of proton transfer deactivation is dominated by radiative channels (fluorescence quantum yield $\eta \approx 1$). The corresponding much longer excited state lifetime of ≈ 10 ns aggravates destructive reaction pathways and multiple photon processes by three orders of magnitude. The experimentally deduced reaction model was confirmed by quantum chemical calculations (research group Prof. de Vivie-Riedle) of substituted thioindigo derivatives.

Photoreaction of Hemithioindigo based Photoswitches: The investigation of solvent effects onto the photophysical properties of HTI-photoswitches reveals a slowing down of reaction dynamics with rising effective dipole moment of the environment. Time resolved fluorescence experiments point to a strong change of the reaction kinetics by solvent effects. The systematic characterizations were supplemented by transient absorption experiments and quantum chemical calculations (research group Prof. de Vivie-Riedle) concerning molecular dipole moments of the involved HTI-intermediates on the excited state potential energy surface. An improved reaction model was deduced combining the solvent effects with the substituent dependence of the reaction dynamics.

1. Das Streak-Kamera - Fluoreszenzexperiment

1.1. Einführung in die zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie

Als Lumineszenz bezeichnet man die Lichtemission aus einem elektronisch angeregten Zustand. Handelt es sich dabei um einen Singulettzustand, d.h. das angeregte Elektron besitzt den umgekehrten Spin wie das gepaarte Elektron im Grundzustandsorbital, so ist der Übergang zum Grundzustand erlaubt. Die Aussendung eines Photons beim Zerfall wird als Fluoreszenz bezeichnet. Die typische Lebensdauer eines elektronisch angeregten Singulettzustands liegt im Bereich von Nanosekunden [Lak10].

Liegt jedoch ein Triplettzustand vor, besitzen angeregtes und zugehöriges Grundzustandselektron einen gleichgerichteten Spin. In diesem Fall ist der direkte Übergang zum Grundzustand Spin-verboten. Infolgedessen ist die Lebensdauer dieses Zustands gegenüber Singulettzuständen wesentlich länger und reicht bis in den Bereich mehrerer Minuten [Lak10]. Das bei dieser Relaxation ausgesendete Licht wird in diesem Fall als Phosphoreszenz bezeichnet.

Ein sogenanntes Jablonski-Diagramm, wie in Abb. 1.1 gezeigt, bietet die Möglichkeit einer übersichtlichen Darstellung der photophysikalischen Prozesse im elektronisch angeregten Zustand. Die elektronischen Singulettzustände werden mit S_i , die Triplettzustände mit T_i bezeichnet. Jeder elektronische Zustand ist in mehreren vibronischen Unterzuständen realisiert, die in Abb. 1.1 als Untergliederung der elektronischen Zustände angedeutet sind. Instantane Übergänge ($\approx 10^{-15}$ s) zwischen verschiedenen Zuständen werden im Jablonski-Diagramm als vertikale Pfeile wiedergegeben. [Lak10] Durch die Absorption eines Photons des ultravioletten oder sichtbaren Spektralbereiches erfolgt häufig ein Übergang in den ersten oder zweiten elektronisch angeregten Zustand, zumeist in einen vibronisch angeregten Unterzustand. Eine Anpassung der Molekülstruktur ist der Absorption nachgeordnet. Die Optimierung der elektronisch angeregten Molekülstruktur erfolgt sehr schnell. Im Zusammenspiel mit thermischen Relaxationsprozessen wird das Molekül zumeist innerhalb der ersten $\approx 10^{-12}$ s in den vibronisch relaxierten, niedrigsten elektronisch angeregten Zustand S_1 überführt. [Lak10] Fluoreszenz erfolgt typischerweise aus diesem thermisch relaxierten, niedrigsten elektronisch angeregten Zustand (Kasha-Regel) in einen thermisch angeregten

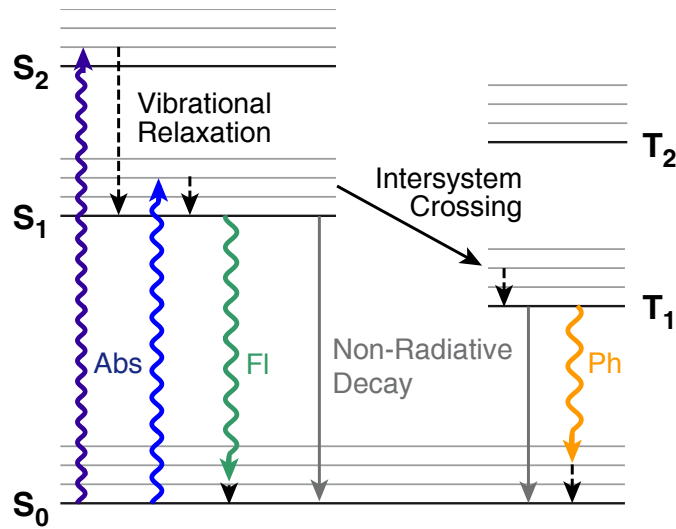


Abbildung 1.1.: Typische photophysikalische Prozesse repräsentiert als Übergänge in einem Jablonski-Diagramm mit elektronischem Grundzustand S_0 , angeregten Singulettzuständen $S_{1/2}$ sowie angeregten Triplettzuständen $T_{1/2}$. Dargestellt sind Absorption (blau), Fluoreszenz (grün), vibronische Relaxation (durchbrochene Pfeile), strahlungsloser Zerfall (grau), Interkonversion (schwarz) und Phosphoreszenz (orange). Übergänge, die mit der Absorption bzw. Emission eines Photons verbunden sind, sind als schwingende Pfeile wiedergegeben.

vibronischen Zustand des Grundzustands S_0 . Anschließend erfolgt die thermische Äquilibration im Grundzustand. Die Energiedifferenz von Absorption und Emission aufgrund der Übergänge aus vibronisch relaxierten in vibronisch angeregte Zustände mit anschließender thermischer Relaxation wird als Stokesverschiebung bezeichnet.

Mitunter kann eine Rückführung in den Grundzustand durch strahlungslose Relaxationsmechanismen erfolgen. Steht ein solcher strahlungsloser Zerfall in direkter Konkurrenz zum strahlenden Zerfall eines elektronisch angeregten Zustands, spricht man von Fluoreszenzauslöschung.

Bisweilen kann aus dem elektronisch angeregten Singulettzustand eine Überführung des angeregten Systems in einen Triplettzustand erfolgen. Dieser Vorgang wird als Interkonversion (bzw. intersystem crossing) bezeichnet. Die Relaxation eines Triplettzustands verläuft zumeist strahlungslos durch innere Umwandlung in Kombination mit Interkonversion. Erfolgt der Zerfall dennoch unter Aussendung eines Photons, wird dies als Phosphoreszenzemission bezeichnet.

Experimentellen Aufschluss über die photophysikalischen Vorgänge im elektronisch angeregten Zustand können zeitaufgelöste Messungen der Fluoreszenzemission geben. Beispielsweise kann anhand des Fluoreszenzspektrums bzw. dessen zeitlicher Entwicklung im Vergleich zum stationären Absorptionsspektrum die Stokesverschiebung ermittelt und Relaxationsvorgänge im elektronisch angeregten Zustand beobachtet werden. Starke energetische Verschiebungen über die typische vibronische Relaxation

hinaus können Hinweise auf Lösungsmittelleffekte enthalten. Anhand spektraler Verschiebungen der Emission können Bewegungen auf der Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustands weg vom ursprünglich angeregten Zustand (Franck-Condon-Punkt) durch photophysikalische oder chemische Prozesse beobachtet werden, wie z.B. Komplexbildung oder verschiedene Formen des Energietransfers. [Lak10]

Über die spektralen Informationen hinaus sind Fluoreszenzquantenausbeute und Fluoreszenzlebensdauer wichtige Charakteristika strahlender Zustände. Die Fluoreszenzquantenausbeute bezeichnet die Anzahl der emittierten Photonen relativ zur Anzahl absorbierter Photonen und gibt somit Auskunft über den Anteil strahlender bzw. nicht-strahlender Prozesse zur Entvölkerung des elektronisch angeregten Zustands. Allerdings werden im Fall mehrerer strahlender oder nicht-strahlender Prozesse durch die Fluoreszenzquantenausbeute nur effektive Werte wiedergegeben. Verschiedene strahlende Zustände lassen sich über zeitaufgelöste Messungen der Fluoreszenzlebensdauer identifizieren.

Anhand charakteristischer Eigenschaften der Fluoreszenz können Vorgänge im angeregten Zustand und Entvölkerungsprozesse desselben analysiert werden, sodass die zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung photophysikalischer Prozesse leistet.

Die Methoden der zeitaufgelösten Fluoreszenzmessung lassen sich bzgl. des physikalischen Verfahrens zur Zeitauflösung in optische und elektronische Messmethoden einteilen. In Abb. 1.2 findet sich eine Gegenüberstellung einiger typischer Verfahren bezüglich Zeitauflösung und dynamischem Bereich.

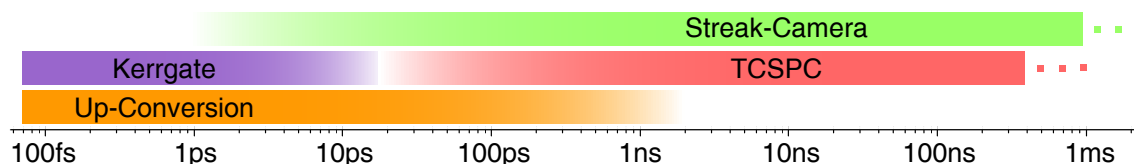


Abbildung 1.2.: Zeitskalen zu beobachtender Phänomene für verschiedene Zeitauflösungsverfahren der Fluoreszenzspektroskopie

Optische Zeitauflösungsverfahren arbeiten häufig mit Photonenkonversionsmethoden (z.B. Upconversion) oder dem Kerreffekt (Kerrgate). In beiden Fällen wird mit Hilfe eines ultrakurzen Lichtimpulses von hoher Intensität das Fluoreszenzlicht eines kurzen Zeitsegments selektiert und der Detektionseinheit zugeführt. Durch die zeitliche Verschiebung des gemessenen Intervalls kann der Intensitätsverlauf des Fluoreszenzzerfalls zeitabhängig abgetastet werden. Die Möglichkeit hoher Zeitauflösung (<100 fs) geht allerdings mit begrenzter Dynamik des Zeitbereichs ($\ll 1$ ns) einher aufgrund hoher Untergrundsignale (Kerrgate) und begrenzter Genauigkeit in der Justage optischer Verzögerungsstrecken.

Wichtige Messmethoden für die Aufzeichnung von Fluoreszenzverläufen mit Abklingzeiten im Nanosekundenbereich sind Verfahren der elektronischen Zeitauflösung. Dazu zählen das zeitkorrelierte Einzelphotonenzählen (TCSPCⁱ) und Streak-Kamera-Systeme. Bei geringerer Zeitauflösung gegenüber optischen Zeitauflösungsverfahren ist allerdings die zeitliche Dynamik beider Methoden theoretisch nicht beschränkt. Gleichwohl werden sie typischerweise nur bis in den Bereich von einigen 100 ns (TCSPC) bzw. bis 1 ms (Streak-Kamera) angewendet. [Nor91, 07]

Bei Messungen der Fluoreszenzlebensdauer mithilfe TCSPC wird die Zeit zwischen Anregung der Probe und Emission des ersten Fluoreszenzphotons elektronisch gemessen und in einem Histogramm aufgetragen. Dabei wird die Wahrscheinlichkeit der Emission eines Photons sehr gering gehalten (typischerweise etwa 1 %), sodass keine Verfälschung der Statistik durch die Emission mehrerer Photonen während eines Anregungszyklus auftritt. Die Häufigkeit der auftretenden Verzögerungszeiten ergibt die Zerfallskurve der Fluoreszenzintensität über der Zeit.

Die Zeitauflösung eines TCSPC-Experiments wird im Wesentlichen durch die Verstärkungs- und Detektionseinheit limitiert und liegt je nach technischer Umsetzung im Bereich von etwa 30 ps bis mehrere Hundert Pikosekunden. [Lak10] Moderne Lichtquellen mit hohen Repetitionsraten, z.B. gepulste Laserdioden (40 MHz), modengekoppelte Titan:Saphir-Laser (80 MHz) sowie moderne Zeit-zu-Amplituden-Konverter erlauben Photonenzählraten von bis zu 8 MHz. [Lak10] Diese muss allerdings in Abhängigkeit der zu messenden Fluoreszenzlebensdauer für einen ausreichend langen Messzeitbereich häufig reduziert werden, sodass TCSPC zumeist eine sehr zeitaufwendige Fluoreszenzmessmethode ist. Trotz vielfältiger Ansätze effektiverer Messzeitausnutzung (beispielsweise durch Minimieren der Totzeit während des Auslesevorgangsⁱⁱ oder spektrale Aufspaltung mit anschließender Multikanaldetektion) bleibt TCSPC ein zeitintensives Messverfahren.

Photoelektronische Streak-Kameras erreichen bei schwach fluoreszierenden Proben wesentlich kürzere Messdauern mit überdies höherer Zeitauflösung im Pikosekundenbereich. Der zu beobachtende Zeitbereich ist ohne Messzeitverlängerung wählbar und korreliert ausschließlich mit der Zeitauflösung. Die Totzeit während des Detektorauslesevorgangs ist aufgrund wesentlich höherer Photonenzählraten gegenüber TCSPC unkritisch. Ein weiterer wichtiger Vorteil gegenüber TCSPC ist die intrinsische zweite Dimension [Nor91] einer Streak-Kamera, welche für spektroskopische Messanwendungen zumeist mit der spektralen Auflösung belegt wird.

ⁱ TCSPC – Time Correlated Single Photon Counting.

ⁱⁱ Bei der sogenannten Umkehroperation wird das Eintreffen des Photons als Startsignal verwendet und die Zeit zum nächsten Anregungsvorgang gemessen. Auf diese Weise wird nur für den Bruchteil der Experimente mit tatsächlicher Photonendetektion ein Zeitintervall gemessen.

Die wissenschaftlichen Untersuchungen dieser Arbeit in Kapitel 2 und 3 stützen sich zu großen Teile auf zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen mit einem Streak-Kamera-System. Daher erfolgt in Abschnitt 1.2 eine detaillierte Einführung in die Streak-Kamera-Technik zur zeitaufgelösten Fluoreszenzmessung. Anschließend wird in Abschnitt 1.3 das im Rahmen der vorliegenden Dissertation neu aufgebaute Fluoreszenzexperiment beschrieben.

1.2. Das Streak-Kamera - System

1.2.1. Der Weg zur photoelektronischen Streak-Kamera

Die fortschreitende Entwicklung der Photographie im 19. Jahrhundert erlaubte mit immer kürzer werdenden Belichtungszeiten erstmals Momentaufnahmen ohne zusätzliches Stillhalten des Motivs. Sensitivere Filmmaterialien, verbesserte Kamera-verschlüsse und vor allem Blitzlichtquellen ermöglichten das Abbilden einzelner Momente sich schnell verändernder Phänomene. Dies eröffnete über den dokumentarischen Aspekt hinaus eine neue Möglichkeit wissenschaftlicher Beobachtung, der sogenannten Hochgeschwindigkeitsphotographie. Bereits in der frühen Entwicklungsphase dieser Techniken finden sich Ansätze zur sogenannten Schmierbild- bzw. Streak-Kamera. Um die Entwicklung der photoelektronischen Streak-Kamera nachzuzeichnen, werden daher im Folgenden Blitzlichtkameras und mechanische Streak-Systeme als Wegbereiter vorgestellt.

Bereits vor den ersten Kamerasystemen nutzte Sir Charles Wheatstone einen kurzen Lichtblitz in einem abgedunkelten Raum, um transiente Phänomene zu untersuchen. Den Momentaneindruck des kurzzeitig erhellte Bewegungsablaufs zeichnete er anschließend aus dem Gedächtnis [Ful99].

Auf eben diese Weise umging auch William Henry Fox Talbot das Problem zu langsamer mechanischer Kameraverschlüsse. Seine erste Kurzzeitphotographie erschien 1851, aufgenommen mit Hilfe des elektrischen Lichtblitzes einer Leidener Flascheⁱⁱⁱ [Ful99].

Etwa 30 Jahre nach der Demonstration dieses Prinzips vor der Royal Society (1852) bediente sich Ernst Mach dieses Verfahrens für seine Studien der Strömungsmechanik, Aerodynamik und Turbulenzen an fliegenden Gewehrkugeln. Wichtigste Weiterentwicklung der Hochgeschwindigkeitsphotographie während der 1880er Jahre war sein bastlerisch genialer Auslösemechanismus für einen zum Experiment synchronisierten elektrischen Lichtblitz [Ful99]. Unter der Anleitung von Mach gelang Peter Salcher 1886 die erste Aufnahme eines Überschalltrichters, des sogenannten Mach'schen Kegels, einem der bekanntesten Motive der Hochgeschwindigkeitsphotographie [Nor91].

Einen ganz anderen Ansatz zur Untersuchung schneller Phänomene demonstrierten 1882 François Ernest Mallard und Henry Le Chatelier mit einer rotierenden Trommelkamera [Nor91]. Der auf der Trommel fixierte Film wurde an einem Belichtungsspalt vorbei bewegt, sodass verschiedene Zeitpunkte des Experiments verschiedenen Bildausschnitten der Aufnahme, dem sogenannten Schmier- bzw. Streak-Bild, entsprachen.

Joseph Cranz, Ballistiker wie Ernst Mach, beschäftigte sich über die Aerodynamik hinaus um die Jahrhundertwende insbesondere mit Rückstoß und Vibrationen im abgefeuerten Gewehr [Ful99]. Für die Aufnahmen im Schattenriss entwickelte er

ⁱⁱⁱ Die Leidener oder auch Kleistsche Flasche ist die älteste Kondensatorbauform.

ebenfalls eine Streak-Technik. Dafür nutze er stationäre Lichtquellen und induzierte eine Zeitabhängigkeit in der Aufnahme durch eine vertikale Bewegung der Photoplatte. Dieserart wurde die zeitliche Information in eine laterale Verschiebung konvertiert, deren Skalierung durch eine vibrierende Stimmgabel im Bildausschnitt gegeben war [Ful99]. Auf diese Weise schuf er 1896 die erste dokumentierte Streak-Photographie.

Mit seinem Doktoranden Hubert Schardin entwickelte Cranz darüber hinaus 1929 die Funkenzeitlupenkamera. Das sogenannte Cranz-Scharding-System ermöglichte mit Hilfe mehrerer Lichtblitze und Linsen die Aufnahme verschiedene Zeitausschnitte ein und desselben Experiments [Ful99].

Weitere Meilensteine waren die Entwicklung der ersten elektronischen Blitzlichtkamera, basierend auf der Weiterentwicklung des Stroboskops durch Harold Edgerton sowie des ersten kommerziell erhältlichen Hochgeschwindigkeitsphotoapparats, einem mechanischen Kamerasystem. In diesem wurde das Licht mittels eines rotierenden Prismas auf einen synchron laufenden Film reflektiert, wobei jede Prismenfläche ein einzelnes Bild erzeugt. Das Modell wurde während der Olympischen Spiele 1932 eingesetzt, um in schneller Sequenz Athleten in Bewegung zu fotografieren.

Noch im ausgehenden 19. Jahrhundert demonstrierte Charles Boys vor der Royal Society, wie mittels eines rotierenden Spiegels die Dauer eines elektrischen Lichtfunken vermessen werden kann. Mit etwa 10 000 Umdrehungen pro Sekunde reflektierte er den Lichtblitz an die Raumwand und errechnete anhand der Länge des Schmierbildes dessen Dauer [Boy93]. Neben dem Grundprinzip der späteren Hochgeschwindigkeitskameras mit rotierenden Spiegeln veranschaulicht seine Arbeit eine wichtige historische Triebfeder für Verbesserungen der Zeitauflösung photoelektronischer Streak-Kameras im 20. Jahrhundert. Denn obwohl frühzeitig deren Potential der Subpikosekundenauflösung bekannt war, erfolgte eine technische Realisierungen erst im Zuge der Farbstofflaserentwicklung zur Charakterisierung der neu verfügbaren, ultrakurzen Lichtimpulse [Nor91].

Vorerst bestand während der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts allerdings eine enge Verknüpfung der Hochgeschwindigkeitsphotographie mit der Entwicklung der Cinematographie, vor allem durch die 1916 gegründete *Society of Motion Pictures [and Television]*^{iv} *Engineers*. Ihr erster Präsident, Francis Jenkins, forschte selbst bis an sein Lebensende auf dem Gebiet der Hochgeschwindigkeitsphotographie. Die aufkeimende kommerzielle Konkurrenz durch die Unternehmen Kodak und Fastex forcierte die Differenzierung der internationalen Ingenieurs- und Forschergemeinschaft. So wurde ab 1940 die Unterscheidung zweier separater Gebiete der Hochgeschwindigkeitsphotographie üblich, zum einen in den Bereich heutiger Videokameras, zum anderen in den Bereich der Streak-Kameras. Alle weiteren Erläuterungen in dieser Arbeit widmen sich ausschließlich letzterem Bereich der Streak-Kameras, welche Phänomene unter zeitabhängiger Ablenkung abbilden.

^{iv}Der namentliche Bezug zur Television wurde 1950 nachträglich eingefügt.

Die Erzeugung von Streak-Bildern mittels mechanischer Ablensysteme wie rotierender Filmtrommeln bzw. Ablenkspiegel oder -prismen erwiesen sich hinsichtlich Verbesserungen der Zeitauflösung als begrenzt. Bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten traten vermehrt Probleme wie Erschütterungen, Filmriss bzw. Verformung der Reflektionsfläche auf. 1957 war mit kombinierter gegenläufiger Bewegung von Ablenkspiegel und Film ein Zeitauflösungslimit von 10 ns bis 100 ns erreicht [Nor91]. Bereits die erste photoelektronische Streak-Kamera 1949 von J.S. Courtney-Pratt unterbot diese Auflösungsgrenze mit 10 ps bis 100 ps um drei Größenordnungen [Nor91]. Grundprinzip ist dabei die Konversion der Photonen in Photoelektronen, deren Ablenkung anhand eines zeitlich variierenden elektrischen Feldes frei von den mechanischen Problemen rotationsbasierter Streak-Systeme ist. Nach der Ablenkung werden die Elektronen durch einen Phosphorschirm wieder in ein Lichtbild konvertiert und dieses abphotographiert.

1959 folgten Zavoiskii und Franchenko anhand ihrer theoretischen Analyse, dass mittels dieser sogenannten Image Converter Tube (ICT) der Bereich von ≈ 10 fs erreichbar sei [Nor91], und leisteten den internationalen Entwicklungsbemühungen starken Vorschub. Dennoch zeigen sich moderne photoelektronische Streak-Kameras im grundsätzlichen technischen Design seit den 1960er Jahren nahezu unverändert. Beispielsweise wurde trotz ausführlicher Diskussion innerhalb des Fachbereichs der technologische Ansatz höherer räumlicher Auflösung durch magnetische anstelle elektrischer Ablenkfelder nie kommerziell verfolgt [Nor91].

Einzig wesentliche Neuerung war Anfang der 1970er Jahre das Einbringen einer zusätzlichen Netzelektrode hinter der Photokathode durch Schelev und Bradley [BLS71]. Hierdurch werden die aus der Kathode austretenden Photoelektronen durch das elektrische Extraktionsfeld der Netzelektrode stark in Richtung des Phosphorschirmes beschleunigt. Durch die hohen Geschwindigkeiten erfolgt eine räumliche Entzerrung der Photoelektronenwolke, wodurch sich die Coulombabstoßung verringert. Vor allem aber wird das Auseinanderdriften der Photoelektronen durch die Verringerung der Flugzeit begrenzt, sodass erstmals das Sub-Pikosekunden-Regime erreicht werden konnte [BN74, Art72].

1.2.2. Bauteile und Funktionsweise einer photoelektronischen Streak-Kamera

In diesem Abschnitt wird das Funktionsprinzip moderner photoelektronischer Streak-Kameras anhand der einzelnen Bauteile, dargestellt in Abb. 1.3, erläutert. Dabei sind die Typen und Modelle des für diese Arbeit verwendeten Geräts des Typs C5680-24 von Hamamatsu jeweils in den Fußnoten angegeben.

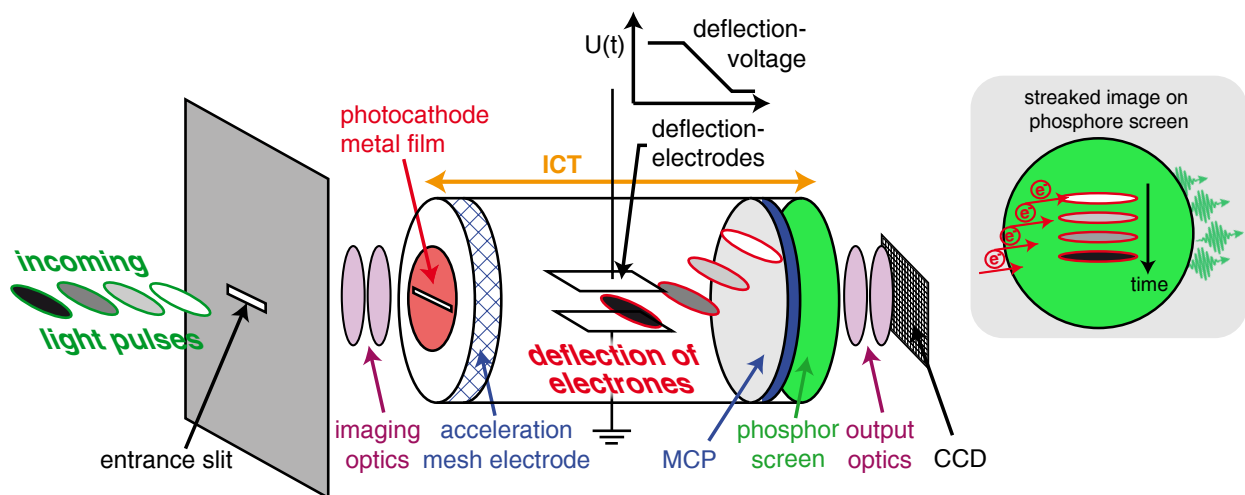


Abbildung 1.3.: Übersicht des Streak-Kamera - Systems. Die Erläuterung der einzelnen Bauteile und ihrer Funktion erfolgt im Text, Abschnitt 1.2.2.

Wie in Abschnitt 1.2.1 erläutert ist das wesentliche Unterscheidungsmerkmal photoelektronischer Streak-Kameras von mechanischen Typen die Konversion der abzulenkenden Lichtimpulse in Photoelektronen. Dazu wird das einfallende Licht durch die Eingangsoptik^v vom Eingangspalt^{vi} auf die Photokathode^{vii} abgebildet. Das Glassubstrat der Photokathode bildet dabei das Eintrittsfenster zur evakuierten Bildkonversionsröhre, wobei der Metallfilm des Kathodenmaterials sich innerhalb dieser sogenannten ICT^{viii} befindet. Hier werden die eintreffenden Photonen anhand des photoelektrischen Effekts unter Berücksichtigung der spektralen Sensitivität des Kathodenmaterials in eine proportionale Anzahl Photoelektronen umgewandelt.

Das resultierende dreidimensionale Elektronenbündel repräsentiert die Lichtintensität anhand der Elektronendichte. Die transversale Ausdehnung des Elektronenbündels entspricht der räumlichen Verteilung der Lichtintensität auf der Photokathode, im

^v Eingangsoptik – Modell A1976-01, F-Zahl 5,0, 1:1 Abbildung.

^{vi} Eingangspalt – 0 mm bis 5 mm, Genauigkeit 5 μm , Breite 98,2 μm .

^{vii} Photokathode – Modell N-5716-03, aktiver Spektralbereich 200 nm bis 900 nm, aktive Fläche 0,15 mm \times 5,4 mm.

^{viii} ICT – Image Converter Tube.

vorliegenden Fall der spektralen Verteilung, während die Elektronenverteilung entlang der Ausbreitungsrichtung das zeitabhängige Intensitätsprofil des Lichtimpulses wiedergibt.

Auf die Photokathode folgt die bereits in Abschnitt 1.2.1 erwähnte Gitterelektrode, auch Extraktionsgitter genannt. Das hier anliegende elektronische Potential dient zur Beschleunigung der Photoelektronen von der Photokathode zur Anode. Durch die resultierende hohe Geschwindigkeit wird die Flugzeit der Elektronen verkürzt, sodass geringfügige Unterschiede der Anfangsgeschwindigkeit, sowohl in Betrag (z.B. durch die spektrale Energieunterschiede der eintreffenden Photonen) als auch Richtung (z.B. durch ungleiches Austreten der Photoelektronen aus der Kathode), kaum ins Gewicht fallen. Zusätzlich werden zeitlich versetzt eintreffende Impulse stärker räumlich separiert und damit die Coulombabstoßung verringert. Auch wird durch die verkürzte Flugzeit das Auseinanderdriften der Elektronenwolke aufgrund von Coulombinteraktion reduziert. Alle diese Effekte der Extraktionsbeschleunigung tragen zu einer verbesserten Auflösung des zweidimensionalen Streak-Bildes bei, was im vorliegenden Fall eine effektiv höhere spektrale und zeitliche Auflösung bedeutet.

Durch ein Loch in der Anode^{ix} treten die Photoelektronen in den Zwischenraum der Ablenkplatten, welche durch die anliegende Spannungsrampe eine zeitabhängige, vertikale Ablenkung der passierenden Elektronen bewirken. Dadurch wird die zeitliche Abfolge der eintreffenden Elektronen in eine laterale Position konvertiert. Die Spannungsrampe zur Ablenkung der Elektronen wird im hier verwendeten System durch eine schnelle Single Sweep Unit^x erzeugt, näher erläutert in Abschnitt 1.2.3.

Bevor die abgelenkten Photoelektronen durch einen Phosphorschirm wieder in ein optisches Signal konvertiert werden, erfolgt eine Vervielfältigung der Photoelektronen innerhalb einer Mikrokanalplatte (MCP^{xi}). Diese Mikrokanalplatte besteht aus einer Vielzahl von Glaskapillaren mit jeweils 10 µm bis 20 µm Innendurchmesser. [08b] Die Kapillarwände sind mit einem Sekundärelektronen emittierenden Material überzogen, welches über die Oberflächen Elektroden der MCP-Stirnflächen mit Elektronen versorgt wird. Die Versorgungsspannung über die 0,5 mm bis 1 mm starke Mikrokanalplatte [08b] beträgt zwischen 0,4 kV und 0,9 kV [08b]. Die einzelnen Kanäle sind um etwa 7° [Nor91] gegenüber der MCP-Oberflächennormalen geneigt. Durch Stöße der passierenden Photoelektronen gegen die Kapillarwände werden Sekundärelektronen ausgelöst. Analog dem Prinzip eines Elektronenmultiplikators werden diese wiederum vervielfältigt und in einer Kaskade die Multiplikation der ursprünglichen Photoelektronen um einen Faktor von maximal $6,5 \cdot 10^3$ [10] erreicht.^{xii}

^{ix}Die Anode ist aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abb. 1.3 nicht dargestellt.

^x Single Sweep Unit – Modell M5676, Zeitauflösung ≈ 2 ps, Triggerjitter $\approx \pm 7$ ps, max. Repetitionsrate 10 kHz, erforderliches Triggersignal ± 5 V/50 Ω. [10]

^{xi} MCP – Micro Channel Plate.

^{xii} Die Elektronenvervielfachung um einen Faktor 15 bis $6,5 \cdot 10^3$ verhält sich weitestgehend exponentiell zur Zunahme der Verstärkungsspannung von 0,4 kV bis 0,9 kV. [10]

Das stark verdichtete Elektronenbündel wird durch die einzelnen Kapillaren am lateralen Auseinandertreiben durch Coulombabstoßung gehindert. Direkt nach der Mikrokanalplatte treffen die Elektronen auf den Phosphorschirm^{xiii}, eine mit fluoreszierendem Material beschichtete Glasplatte, typischerweise zuoberst mit einer Aluminiumreflexschicht bedampft. [Nor91] Die durch den Elektronenbeschuss des fluoreszierenden Materials erzeugte Lumineszenz des Phosphorschirms kann durch das Glassubstrat, das Austrittsfenster der evakuierten Bildkonversionsröhre, die ICT verlassen. Propagation von Photonen zurück zur Photokathode am Eintrittsfenster der ICT wird durch die Aluminiumreflexschicht des Phosphorschirms sowie die geneigten Kapillaren der Mikrokanalplatte verhindert. Die Intensität der Emission des Phosphorschirms steht in Relation zur Anzahl der erzeugenden Elektronen sowie deren kinetischer Energie. Die Vervielfältigung der ursprünglichen Photoelektronen durch die Mikrokanalplatte erfolgt in allen Kanälen gleichmäßig, wobei die Durchschnittsgeschwindigkeit der resultierenden Elektronenscharen übereinstimmt.

Somit wird die Anzahl der ursprünglich auf die Photokathode eingestrahnten Photonen durch eine proportionale Anzahl von Photonen durch den Phosphorschirm wieder abgestrahlt, wobei die zeitliche Abfolge in eine vertikale Position konvertiert ist. Dieses Leuchtbild wird durch die Ausgangsoptik^{xiv} auf eine CCD-Kamera^{xv} abgebildet und von dieser abschließend aufgenommen.

Die Re-Konversion der Photoelektronen in Photonen durch den Phosphorschirm ist für die Detektion mittels der CCD-Kamera notwendig, da die stark beschleunigten Photoelektronen bei direktem Einfall einzelne Bildelemente der CCD-Kamera zerstören würden. Darüber hinaus verursacht der Evakuierungsprozess während der Herstellung der Bildkonversionsröhre ebenfalls häufig Schäden an der CCD-Kamera.

1.2.3. Betriebsmodi der Detektionseinheit aus Streak- und CCD-Kamera

Ablenkvorgang – Synchroscan und Single Sweep

Je nach Repetitionsrate des Ablenkvorgangs wird der Betriebsmodus einer Streak-Kamera als Single Sweep oder Synchromodus bezeichnet. [Nor91, 08b]

Im Synchromodus wird eine hochfrequente Sinusspannung (Repetitionsrate bis 100 MHz) verwendet. Durch Synchronisation mit dem Experiment werden die einzel-

^{xiii} Phosphorschirm – Modell P-43, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$, Emissionsmaximum bei 545 nm, Leuchtdichteabfall: 90 % auf 10 % in 1 ms; 10 % auf 1 % in 1,6 ms. [Pro]

^{xiv} Ausgangsoptik – F-Zahl 2,0; 1:0,7 Abbildung (50 mm:35 mm). [07]

^{xv} CCD-Kamera – Modell C9300-508. Dieses Kamera entspricht technisch dem Modell C9300-221 besitzt jedoch eine veränderte Kalibrierung für minimales Kanalübersprechen, wodurch sich gleichzeitig das Ausleserauschen auf typischerweise 40 Elektronen verdoppelt. Allgemeine Parameter: 640×480 Bildelemente der Größe $7,4 \mu\text{m} \times 7,4 \mu\text{m}$, einfache Auslesegeschwindigkeit max. 82 Hz, Auslesegeschwindigkeit im Dual Tap Modus (für Erklärungen siehe ^{xvi}) max. 150 Hz. [08c]

nen Streak-Bilder auf dem Phosphorschirm deckungsgleich überlagert und akkumuliert. Auf diese Weise können schwache, aber hoch repetitive optische Phänomene mit einem guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis dargestellt werden [08b].

In Abb. 1.4 rechts sind zwei Möglichkeiten des Synchromodus schematisch dargestellt. Im Teilbild (A) wird durch ein einzelnes Paar von Ablenkelektroden eine vertikale Ablenkung generiert, sodass sich die Zeitachse des Streak-Bilds periodisch umkehrt. Für eine synchrone Überlagerung des optischen Phänomens muss die Repetitionsrate der Ablenkspannung einem geradzahligen Vielfachen der Wiederholungsrate des Experiments entsprechen. Dennoch verfälschen Streulicht und Hintergrundartefakte das Signal des zu untersuchenden Phänomens, wenn sie bei der Rückführung des Photoelektronenstrahls über den Phosphorschirm dem Signal überlagert werden. Eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen ist das synchrone Ausblenden, schematisch dargestellt in Abb. 1.4 (B). Mit einem weiteren Elektrodenpaar wird eine phasenverschobene horizontale Ablenkung des Photoelektronenstrahls erzeugt, sodass die Rückführung außerhalb des Phosphorschirms erfolgt.

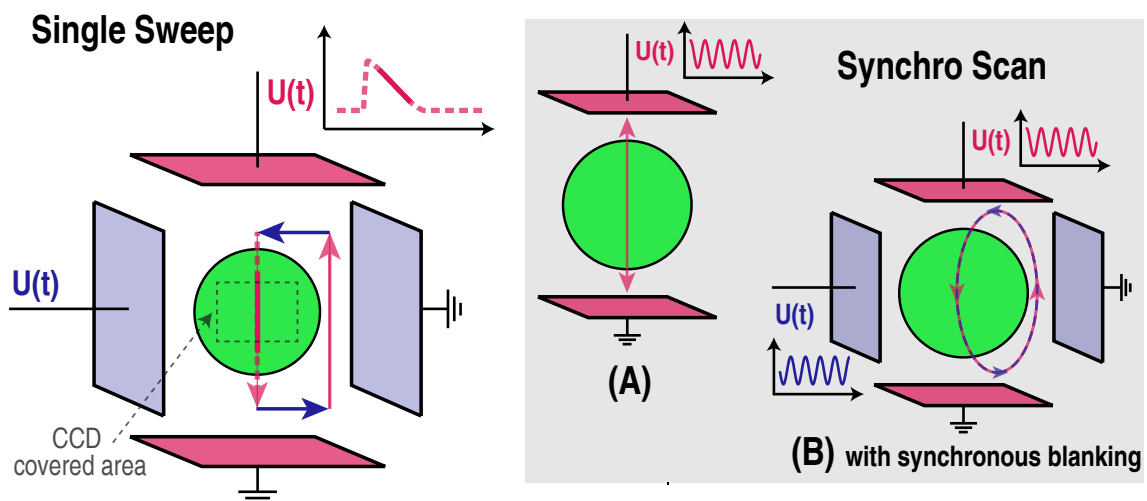


Abbildung 1.4.: Schematische Darstellung der Funktionsweise verschiedener Streak-Einheiten. Die Ablenkbewegungen der Photoelektronen relativ zum grün dargestellten Phosphorschirm sind durch Pfeile jeweils in Farbe der zugehörigen Ablenkplatten dargestellt.

Links: Single Sweep Unit mit Repetitionsraten der Ablenkspannung bis einige 10 kHz. **Rechts,** grau hinterlegt: Zwei verschiedene Möglichkeiten einer Drehfeldablenkung. Bei dieser sogenannten Synchroscan-Methode werden sinusförmige Ablenkspannungen mit Frequenzen von bis zu 100 MHz verwendet. Während im Schema (A) nur eine vertikale Ablenkung erfolgt, werden in (B) vertikale und horizontale Ablenkung kombiniert. Dadurch kann das Photoelektronensignal immer in gleicher Richtung über den Phosphorschirm gelenkt werden und die Rückführung erfolgt außerhalb des Phosphorschirmes durch sogenanntes synchrones Ausblenden.

In Abb. 1.4 links dargestellt ist eine Single Sweep Unit, wie sie für die Experimente dieser Arbeit verwendet wurde, mit rampenförmigen Ablenkspannungen bei wesentlich geringeren Repetitionsraten von bis zu 10 kHz [08b]. Die Erzeugung der linearen

Spannungsrampe wird synchronisiert zum Experiment durch ein Triggersignal ausgelöst und der Photoelektronenstrahl wird vertikal über den Phosphorschirm gelenkt. Anschließend erfolgt eine ausgeblendete Rückführung außerhalb der Phosphorschirmfläche zum Ausgangspunkt mit Hilfe eines zweiten Ablenkelektrodenpaars. Ausgelöst durch das nächste Triggersignal erfolgt ein weiterer Streak-Vorgang.

Durch den Einsatz unterschiedlicher Ablenkspannungsrampen kann der Zeitbereich eines Streak-Bildes auf dem Phosphorschirm variiert werden. Die CCD-Kamera erfasst dabei stets nur einen Teil des Leuchtbildes, wie in Abb. 1.4 (A) angedeutet. Der detektierte Zeitbereich wird demnach durch die verwendete Spannungsrampe sowie die vertikale Ausdehnung des CCD-Chips bestimmt.

Aufnahmemodi – Kontinuierliche Aufnahme und Einzelaufnahme

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Streak-Kamera mit Single Sweep Unit bei maximalen Repetitionsraten des Experiments von 1 kHz verwendet. Aufgrund der Nachleuchtdauer des Phosphorschirmes von 3 ms bis 4 ms werden somit mehrere Leuchtbilder der abgelenkten Photoelektronen überlagert wiedergegeben. Unabhängig von der Wahl der Integrationszeit der CCD-Kamera können diese nur als bereits akkumulierte Streak-Bilder aufgenommen werden. Dieser Betriebsmodus der Detektionseinheit, bestehend aus Single Sweep Unit der Streak-Kamera sowie der CCD-Kamera, wird als kontinuierlicher Aufnahmemodus bezeichnet und ist in Abb. 1.5 oben veranschaulicht.

Im kontinuierlichen Aufnahmemodus löst jedes Triggersignal die Erzeugung einer Ablenkspannungsrampe aus. Dementsprechend erfolgt das Ablenken des Photoelektronenstrahls mit einer Repetitionsrate von 1 kHz. Unabhängig von Triggersignal bzw. Ablenkspannung erfolgt die Aufnahme des Phosphorschirmlichtbilds durch die CCD-Kamera. Über die Dauer der vom Experimentator festgelegten Integrationszeit wird das vom Phosphorschirm ausgesandte Licht aufgenommen und integriert. Anschließend erfolgt das Auslesen der Kamera. Während dieser Zeit wird der CCD-Sensor durch eine elektronische Blende vor weiteren Photonen abgeschirmt [08c]. Im dualen Auslesemodus^{xvi} wird eine maximale Auslesegeschwindigkeit von 150 Hz erreicht, sodass sich eine typische Totzeit der CCD-Kamera von etwa 7 ms ergibt. Die während dieser Zeit auf dem Phosphorschirm dargestellten Streak-Bilder werden nicht dokumentiert. Ist der Auslesevorgang abgeschlossen, beginnt unabhängig von Experiment und Streak-Kamera die nächste Aufnahme der CCD-Kamera über den festgesetzten Integrationszeitraum.

^{xvi} Die verwendete CCD-Kamera arbeitet mit zwei Ausleseverstärkern, sodass die linke und rechte Hälfte des CCD-Sensors unabhängig voneinander, zeitgleich im sogenannten Dual Tap Modus ausgelesen werden können.

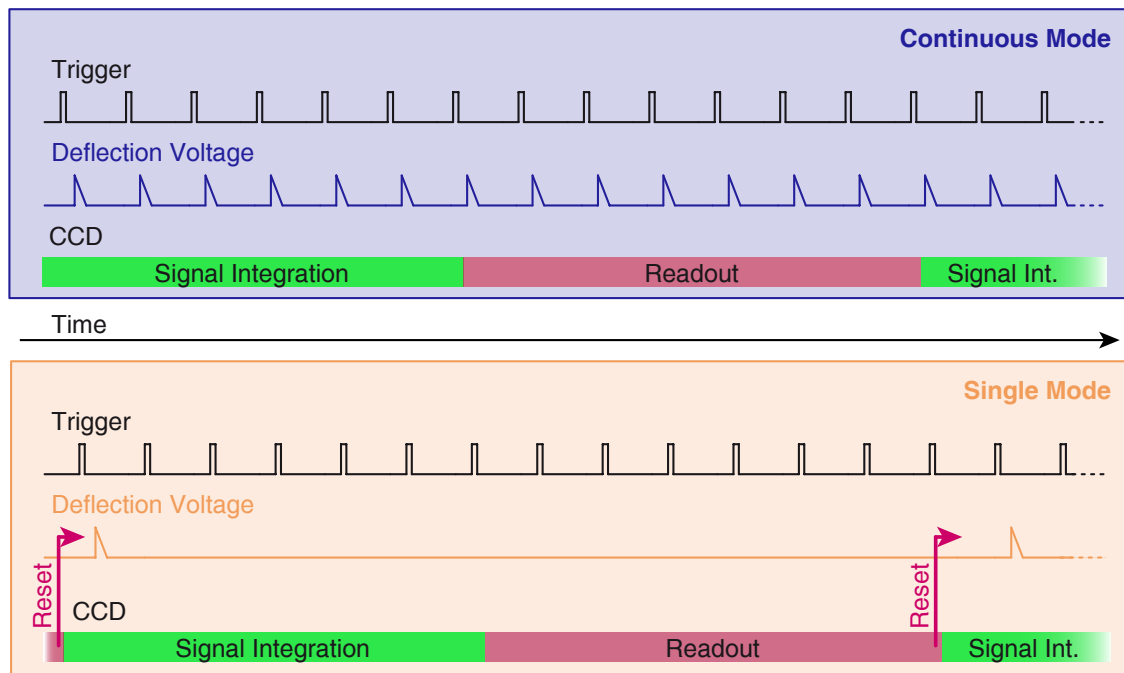


Abbildung 1.5.: Operationsmöglichkeiten der Streak-Kamera (Single Sweep Unit) kombiniert mit der CCD-Detektionseinheit. Für den kontinuierlichen bzw. Einzelmodus sind jeweils Triggersignal, Ablenkspannung und Betriebszustand der CCD-Kamera mit horizontaler Zeitachse dargestellt. Im kontinuierlichen Modus (**oben**) wird ausgelöst durch jedes eingehende Triggersignal eine Ablenkspannung generiert. Je nach Länge der zu wählenden Integrationszeit werden mehrerer aufeinanderfolgende Ablenkbilder in einem CCD-Bild akkumuliert. Während des Auslesevorgangs wird die CCD-Kamera durch eine elektronische Blende verschlossen. Im Einzelaufnahmemodus (**unten**) wird mit Vollendung des Auslesevorgangs der CCD ein Rückstellbefehl an die Streak-Einheit erteilt, sodass ausgelöst durch das nächste einlaufende Triggersignal einmalig eine Ablenkspannung generiert wird. Während der Integrationszeit der CCD-Kamera und des anschließenden Auslesevorgangs werden keine weiteren Ablenkspannungen erzeugt. Erst mit dem Ende der CCD-Auslese und dem Rückstellbefehl wird die Streak-Einheit wieder aktiviert und durch das nächste Triggersignal ein Ablenkvorgang ausgelöst.

Für die separate Aufnahme einzelner Streak-Bilder im sogenannten Einzelaufnahmemodus ist die Verringerung der Streakrate sowie eine Synchronisation von Streak- und CCD-Kamera erforderlich. Dies kann durch einen intern von CCD- zu Streak-Kamera übermittelten Rückstellbefehl erfolgen, wie in Abb. 1.5 unten dargestellt. Mit Abschluss des Auslesevorgangs der CCD-Kamera ergeht ein Rückstellbefehl an die Streak-Kamera. Ausschließlich das darauf folgende Triggersignal wird von der Single Sweep Unit berücksichtigt und eine Ablenkspannungsrampe wird generiert. Alle weiteren Triggersignale bis zum nächsten Rückstellbefehl der CCD-Kamera werden ignoriert. Auf diese Weise erfolgt innerhalb eines Integrationszeitraumes der CCD-Kamera nur ein Ablenkvorgang des Photoelektronenstrahls über den Phosphor-

schirm. Die verbleibende Zeit des Aufnahme-Auslese-Zyklus der CCD-Kamera wird der Photoelektronenstrahl außerhalb des Phosphorschirms gehalten.

Es ist möglich das Zurücksetzen extern zu kontrollieren, um beispielsweise das Experiment bei geringerer Repetitionsrate mit synchronisierter Detektion durchzuführen. In diesem Fall ergeht der Rückstellbefehl nicht von der CCD- an die Streak-Kamera, sondern wird durch einen externen Taktgeber an beide Einheiten erteilt.^{xvii} Erst der externe Rückstellbefehl startet einen neuen Aufnahmezyklus der CCD-Kamera. Somit wird bei vorzeitigem Abschluss des Auslesevorgangs der Beginn der nächsten CCD-Aufnahme zeitlich verzögert. Die Streakeinheit folgt währenddessen dem gleichen Protokoll wie bei interner Rückstellung: Das auf den Rückstellbefehl folgende Triggersignal löst die Generation der Ablenkspannungsrampe aus, sodass der Ablenkvorgang zeitlich mit dem CCD-Integrationsintervall korreliert.

Akquisitionsmodi der CCD-Kamera – Analog und Photonenzählen

Im Analogmodus wird jedes einzelne CCD-Bild als vollständige Matrix der 640×480 CCD-Pixel mit einer Dynamik von 12 bit digitalisiert und gespeichert. Neben dieser konventionellen Möglichkeit der Detektion ist das Photonenzählen im sogenannten Photon-Counting - Modus (PC) ein wichtiger Entwicklungsschritt im Bereich photoelektronischer Streak-Kameras. Dabei erfolgt die Photonendetektion durch ein spezielles Ausleseverfahren des CCD-Chips, sodass die Vorteile der Streak-Messung gegenüber der TCSPC-Technik wie die intrinsisch zweidimensionale Auflösung, die freie Wählbarkeit des Zeitbereichs sowie geringere relative Totzeit erhalten bleiben.

Die Auswertung der CCD-Aufnahmen im Photon-Counting - Modus ist in Abb. 1.6 veranschaulicht. Anstatt der Konversion des analogen Signalverlaufs in ein digitales 12 bit-Signal (grün) erfolgt eine Diskrimination bezüglich eines festgelegten Schwellenwerts^{xviii} (rot). Dabei wird ausgenutzt, dass ein Photoelektron ein höheres Signal generiert als das in der Mikrokanalplatte erzeugte thermische Elektronenrauschen oder das Rauschen der CCD. Übersteigt ein Impuls des Messsignals den Schwellenwert, wird in diesem Bereich ein Photoelektron bzw. ein Fluoreszenzintensitätspunkt (blau) registriert. Alle Werte unterhalb der Schwelle werden gleich Null gesetzt und auf diese Weise das Rauschen der CCD-Kamera vollständig unterdrückt. Die Addition der Intensitätspunkte bei der Überlagerung der einzelnen CCD-Aufnahmen gibt ähnlich dem Histogramm einer TCSPC-Messung die Dynamik des Intensitätsverlaufs wieder.

Die Überlagerung mehrerer Photonen pro Pixel innerhalb einer CCD-Aufnahme ist dem Pile-Up einer TCSPC-Messung vergleichbar und muss vermieden werden. Aller-

^{xvii} Die Wiederholungsrate muss dabei Zeitintervalle von mindestens der Integrationszeit sowie einem vollständigen Auslesevorgang des CCD-Chips gewährleisten.

^{xviii} Dieser Schwellenwert wird derart kalibriert, dass eine Überschreitung nur durch die Elektronenschar eines in der Mikrokanalplatte maximal verstärkten Photoelektrons erfolgt.

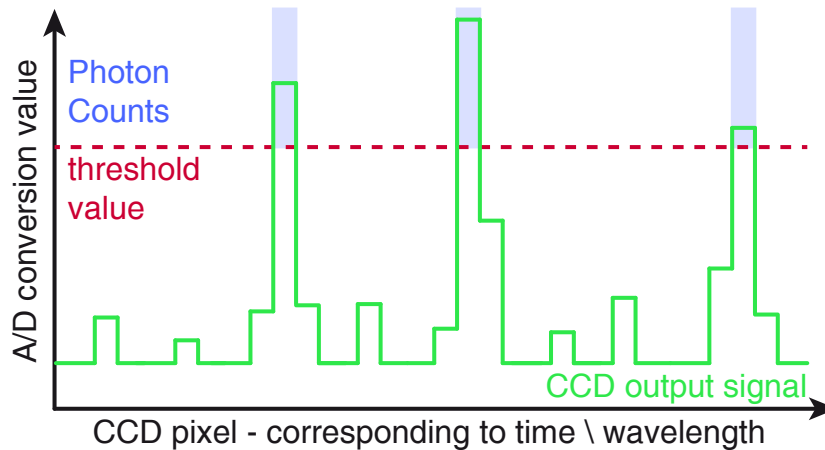


Abbildung 1.6.: Schematische Darstellung des Photonenzählverfahrens der Streak-Kamera - Detektion. Grün dargestellt ist das digitale 12 bit - Ausgangssignal der CCD-Kamera. Wird der rot eingezeichnete Schwellenwert überschritten, wird im entsprechenden Bereich des CCD-Bilds ein Photon registriert, während alle Werte unterhalb des Schwellenwertes diskriminiert werden.

dings erlaubt die Verteilung einzelner Photoelektronen über den zweidimensionalen CCD-Bereich eines Streak-Kamera - Systems die Detektion mehrerer Photoelektronen in einem Zeit- oder Wellenlängenbereich pro Aufnahme^{xix}, sodass eine wesentlich höhere Photonenzählrate als bei TCSPC-Messungen erreicht wird. Als Richtwert kritischer Signalintensität gilt die Auslastung von mehr als 5 % der CCD-Fläche im Bereich des Signalmaximums.

Ein weiterer Vorteil des Photonenzählens gegenüber dem Analogmodus ist die um Größenordnungen kompaktere Datenmenge. Aufgrund der Diskrimination des Messsignals zu binären Werten ist eine Speicherung der Pixelkoordinaten positiver Werte der 640×480 Matrix ausreichend. Diese werden den einzelnen CCD-Bildern der Sequenz zugeordnet und fortlaufend in eine sogenannte dynamische Photon-Counting - Datei mit Suffix `<.dpc>` geschrieben. Für eine Sequenz von n CCD-Aufnahmen ist diese Datei folgendermaßen strukturiert:

^{xix} D.h. es ist ausreichend die Photoelektronendichte gering genug zu halten, um ein sowohl zeitlich als auch spektral überlappendes Signal zweier Photoelektronen auf dem Phosphorschirm zu vermeiden. Im Allgemeinen ist eine Maximierung der Photonenzählrate pro Experiment gegenüber der nachträglichen Akkumulierung der Photonenzahl während der CCD-Integrationszeit zu bevorzugen. Daher ist für das Photonenzählverfahren im kontinuierlichen Aquisitionsmodus eine möglichst geringe Integrationszeit der CCD-Kamera sinnvoll, sodass nur wenige Experimente in einer CCD-Aufnahme akkumuliert werden.

Kopfzeile	Einstellungen und Messparameter;
CCD-Bild 1:	$(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_k, y_k);$
CCD-Bild 2:	$(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_l, y_l);$
\vdots	
CCD-Bild n:	$(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_m, y_m);$

Tabelle 1.1.: Datenstruktur einer dynamischen Photon-Counting - Datei. Die Koordinatenpaare geben die Position gezählter Photonen in der jeweiligen CCD-Aufnahme an.

Anhand dieser Datei können einzelne CCD-Aufnahmen selektiert und dem Zeitpunkt der Messung zugeordnet werden. Die Zugänglichkeit der einzelnen CCD-Aufnahmen erlaubt zudem nachträgliche Korrekturen wie z.B. eine Jitterkorrektur^{xx}.

Das in dieser Arbeit verwendete Hamamatsu Streak-Kamera-System wurde für die in Kapitel 2 und 3 vorgestellten zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen erstmals im Photon-Counting-Modus betrieben und die in Abschnitt 1.3.3 erläuterte Jitterkorrektur neu eingeführt.

Ist die Anzahl der Wiederholungen eines Experiments stark eingeschränkt, z.B. aufgrund geringer Probenmenge bei gleichzeitiger Degradation während der Messung, sind Aufnahmen im Analogmodus vorzuziehen, um unter den gegebenen Bedingungen eine maximale Signaldynamik zu erfassen. Somit bleibt bei allen Vorteilen des Photonenzählens aufgrund der Notwendigkeit vieler Experimentwiederholungen^{xxi} ein wichtiges Anwendungsgebiet des Analogmodus erhalten.

1.2.4. Systematische Fehler

Jeder einzelne Konversionsprozess während einer Streak-Kamera-Messung führt zu zusätzlichem Rauschen und ist eine Fehlerquelle. So werden bei der Konversion von Photonen in Photoelektronen (Photokathode, CCD-Sensor) bzw. umgekehrt (Phosphorschirm) ebenso wie bei der Verstärkung der Photoelektronen (Mikrokanalplatte, CCD-Auslese) und der Analog-zu-Digital-Konversion des CCD-Ausgangssignals jeweils Störungen des Signals verursacht. [Nor91] Im Akquisitionsmodus des Photonenzählens kann dieses Rauschen teilweise eliminiert werden.

Limitationen der Abbildung führen zu räumlicher Unschärfe und damit zu einer zeitlich-spektralen Unschärfe der Messungen. Fehlerquellen sind dabei die endlich ausgedehnte Quelle des zu messenden optischen Signals (im Fluoreszenzexperiment das Anregungsvolumen mit typischen Durchmessern im Bereich von 10 µm bis 50 µm

^{xx} Für eine detaillierte Erläuterung der Jitterkorrektur siehe 1.3.3.

^{xxi} Typische Messzeiten im kontinuierlichen Akquisitionsmodus für eine aussagekräftige Dynamik der akkumulierten Daten liegen im Bereich von 15 Minuten, sodass bei einer Repetitionsrate der Laseranregung von 1 kHz ca. 900 000 Wiederholungen des Fluoreszenzexperiments stattfinden.

bzw. die endliche Breite der Eingangsspalte von Spektrograph und Streak-Kamera). Darüber hinaus limitiert die Pixelgröße des CCD-Chips die Auflösung des Streak-Bildes.

Weiterhin wird die räumliche Auflösung durch eine hohe Signalintensität aufgrund der Abstoßung der Photoelektronen (Raumladungseffekt) stark limitiert. Hingegen ist der Einfluss der Verteilung von Austrittsenergien und -winkeln der Photoelektronen aus dem Kathodenmaterial aufgrund der anschließenden Beschleunigung gering. [Sch00]

Neben der räumlichen Unschärfe werden durch die optische Abbildung sowie Effekte der Elektronenoptik räumliche und demzufolge zeitlich-spektrale Verzerrungen des Signals induziert.

Die optische Dispersion der Einsammeloptik und des Spektrographen führen zu unterschiedlichen optischen Wegen für verschiedene Spektralfarben und damit in Abhängigkeit der Wellenlänge zu zeitlichen Fehlern. Darüber hinaus werden durch die Elektronenoptik je nach Abstand zur optischen Achse zusätzliche Laufzeitunterschiede erzeugt. Diese Effekte werden als kurvative Fehler bezeichnet, da sie eine Krümmung eines spektral ausgedehnten, kurzen Pulses im Streak-Bild verursachen. Sie können durch eine nachträgliche Kurvenkorrektur der Daten ausgeglichen werden. [Neh12] Räumliche Verzerrungen durch Nichtlinearitäten der Spannungsrampe (im vorliegenden System $<1\%$ [10]) werden dabei nicht korrigiert.

Systematische Fehler in der Intensitätswiedergabe des Signals werden von verschiedenen Elementen des Streak-Kamera - Systems verursacht.

Die Effizienz der optischen Gitter ist wellenlängenabhängig und nimmt aufgrund geringer Liniendichte (zur Abbildung eines möglichst großen Spektralbereiches im Streak-Bild) insbesondere im ultravioletten Bereich stark ab. Darüber hinaus induziert die wellenlängenabhängige Konversionseffizienz des Photokathodenmaterials eine zusätzliche, spektral abhängige Intensitätsverzerrung. Beide Effekte können anhand einer Sensitivitäts-Korrektur ausgeglichen werden.

Neben der Wellenlängenabhängigkeit ist die Beugungseffizienz der optischen Gitter des Spektrographen polarisationsabhängig. Im Fluoreszenzexperiment kann dieser systematische Fehler durch Messungen unter magischem Polarisationswinkel [Lak10] relativ zum Anregungslicht durch die gleichbleibende Polarisation des eingesammelten Fluoreszenzlichts eliminiert werden.

Eine systematische Verzerrung der Signalintensität durch ungleichmäßige Verstärkung in der Mikrokanalplatte oder inhomogene Sensitivität von Phosphorschirm und CCD-Kamera können mithilfe einer Shadingkorrektur korrigiert werden. Dabei wird mittels einer Leuchtfolie eine homogene Ausleuchtung des Streak-Kamera-Eingangspalt erzielt und anhand der Inhomogenitäten des resultierenden Streak-Bilds eine Korrekturfunktion erstellt.

1.3. Das Streak-Kamera - Fluoreszenzexperiment

Im Folgenden wird die im Rahmen dieser Dissertation entwickelte zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopieanlage eingeführt. Es erfolgt eine Beschreibung der Erzeugung verschiedener Anregungsimpulse, des optischen Aufbaus des Fluoreszenzexperiments sowie der Detektionseinheit bestehend aus einem Streak-Kamera-System mit vorgeschaltetem Gitterspektrograph. Der Experimentaufbau ist schematisch in Abb. 1.7 dargestellt.

1. Das Streak-Kamera - Fluoreszenzexperiment

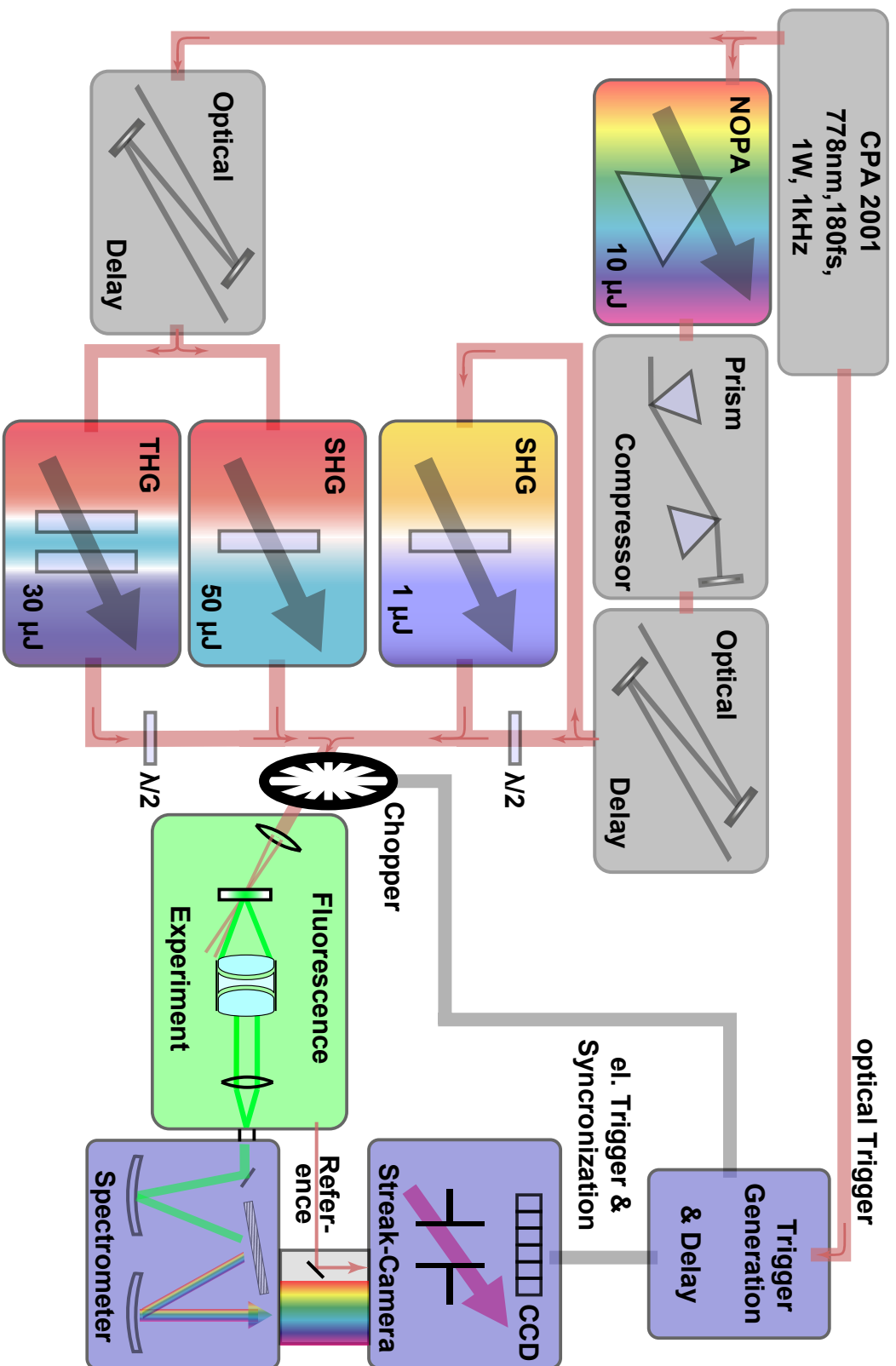


Abbildung 1.7.: Aufbau der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopieanlage mit Streak-Kamera - Detektionssystem.
Die Erläuterung der einzelnen Komponenten erfolgt im Text, Abschnitt 1.3.

1.3.1. Maßgeschneiderte Anregungsimpulse

Die Energie, um ein Valenzelektron eines Moleküls aus dem Grundzustand in den ersten oder zweiten elektronisch angeregten Zustand zu heben, entspricht typischerweise der Energie eines Photons des sichtbaren bzw. ultravioletten Spektralbereich. Für eine effektive Photoanregung der zu untersuchenden Moleküle werden ultrakurze Anregungsimpulse mit Zentralwellenlängen im Maximalbereich der Absorptionsbanden benötigt.

Diese Anregungsimpulse werden jeweils ausgehend von Femtosekundenimpulsen eines kommerziellen Titan:Saphir-Laserverstärkersystem^{xxii} erzeugt. Mittels eines zweistufigen non-kollinearen optisch-parametrischen Verstärkers (NOPA^{xxiii}) [Rie00], Eingangsleistung ≈ 240 mJ, können Anregungsimpulse im Bereich von 450 nm bis 700 nm [09] mit Energien von etwa 10 μ J generiert werden. Die Pulsdauer der erzeugten Impulse mit gewünschter Zentralwellenlänge wird anschließend mit Hilfe eines Prismenkompressors [FMG84, BR85, KB87] am Ort weiterer Frequenzkonversion bzw. des Experiments optimiert (resultierende minimale Impulsdauer etwa 30 ps). Anschließend wird der Anregungsimpuls entlang eines fixen, optischen Verzögerungswegs geführt, um die Verzögerungszeit der Streak-Kameraelektronik im Bereich von einigen 10 ns zwischen Eingang des Triggersignal bis zum Aufbau des elektrischen Ablenkfeldes zu kompensieren.^{xxiv}

Gegebenenfalls erfolgt eine Frequenzverdopplung (SHG^{xxv}) der Ausgangsimpulse des NOPA mit Hilfe eines nicht-linearen Kristalls (Bariumborat), um Anregungsimpulse im ultravioletten Spektralbereich von 230 nm bis 350 nm mit Energien von etwa 1 μ J zu generieren. Werden die Ausgangsimpulse des NOPA ohne weitere Frequenzkonversion als Anregungsimpulse genutzt, erfolgt eine Polarisationsdrehung mittels einer $\lambda/2$ -Wellenplatte um vertikal polarisiertes Anregungslicht zu erhalten.

Anregungsimpulse der Wellenlängen 390 nm und 260 nm können mit geringerem Aufwand als zweite (SHG^{xxv}) bzw. dritte Harmonische (THG^{xxvi}) der Laserfundamentale erzeugt werden. (Für apparative Details siehe [Neh12].) Der optische Verzögerungsweg wird in beiden Fällen von der Laserfundamentalen vor Erzeugung der Harmonischen durchlaufen, sodass die Frequenzkonversionsvorgänge unmittelbar vor dem Fluoreszenzexperiment erfolgen. Nach Erzeugung der dritten Harmonischen ist eine Polarisationskorrektur mittels einer $\lambda/2$ -Wellenplatte erforderlich.

^{xxii} Clark CPA 2001, Clark-MRX Inc., Pulsdauer ≈ 180 fs, Zentralwellenlänge ≈ 778 nm, Repetitionsrate 1 kHz.

^{xxiii} NOPA – Noncollinear Optical Parametric Amplifier.

^{xxiv} Für eine ausführlicher Erklärung der Triggervverzögerung siehe 1.3.3.

^{xxv} SHG – Second Harmonic Generation.

^{xxvi} THG – Third Harmonic Generation.

1. Das Streak-Kamera - Fluoreszenzexperiment

Mittels dieser verschiedenen Frequenzkonversionsanlagen des Streak-Kamera-Fluoreszenzexperiments ist eine breite Abdeckung des ultravioletten und sichtbaren Spektralbereichs für die Erzeugung von Anregungsimpulsen möglich, wie in Abb. 1.8 dargestellt. Für eine effektive Untersuchung von Proben mittels verschiedener Anregungsfrequenzen ist ein schnelles Schalten zwischen den unterschiedlichen Frequenzkonversionsaufbauten mittels Klappspiegel möglich, sodass Messungen mit unterschiedlichen Anregungsfrequenzen ohne zwischenzeitlichen Justageaufwand direkt aufeinanderfolgend ausgeführt werden können.

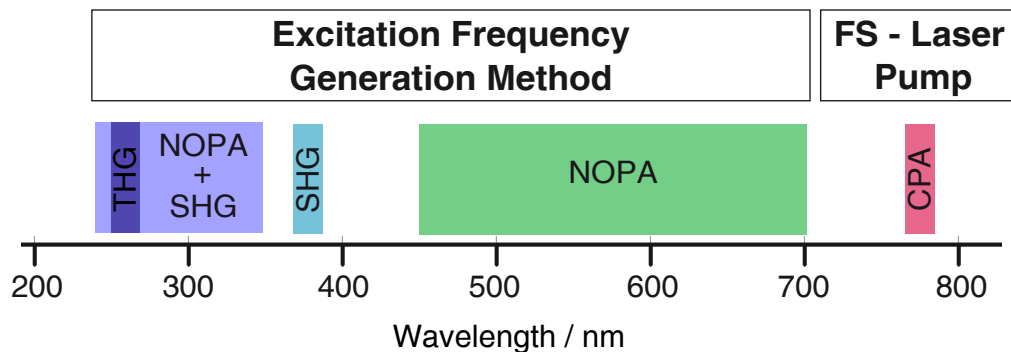


Abbildung 1.8.: Methoden der Frequenzkonversion für verschiedene Anregungsimpulse im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich des Streak-Kamera - Fluoreszenzexperiments.

1.3.2. Das Fluoreszenzexperiment

Die frequenzangepassten, vertikal polarisierten Anregungsimpulse (Erzeugung siehe Kap. 1.3.1) werden durch eine Quarzglaslinse^{xxvii} in das Probenvolumen mit typischem Bündeldurchmesser von 20 μm bis 60 μm (FWHM) fokussiert. In Abhängigkeit der Probenkonzentration, der Fluoreszenzquantenausbeute und dem zu untersuchenden Zeitfenster werden Anregungsimpulse mit Energien von 40 nJ bis 500 nJ verwendet. Die Probenlösungen werden typischerweise mittels einer Schlauchpumpe^{xxviii} durch eine Durchflussküvette^{xxix} gepumpt.

In der ersten Version des Experiments erfolgt die Sammlung und Kollimierung des Fluoreszenzlichts der Probe mittels eines reflektiven Mikroskopobjektivs^{xxx} in Transmissionsrichtung, wie in Abb. 1.9 (A) dargestellt. Das Anregungslicht wird

^{xxvii} $f=5\text{ cm}$, plankonvex.

^{xxviii} ISMATEC EasyLoad II, Masterflex[®] L/S[®].

^{xxix} Durchflussküvette, Quarzglas Suprasil, Hellma Analytics. Es wurde typischerweise eine Schichtdicke von 0,5 mm, aber auch 0,2 mm, 1 mm und 2 mm verwendet.

^{xxx} Ealing 15 \times , Numerische Apertur 0,5, rückwärtige Fokalebene gegen unendlich, Durchmesser des kollimierten Strahlbündels 13 mm.

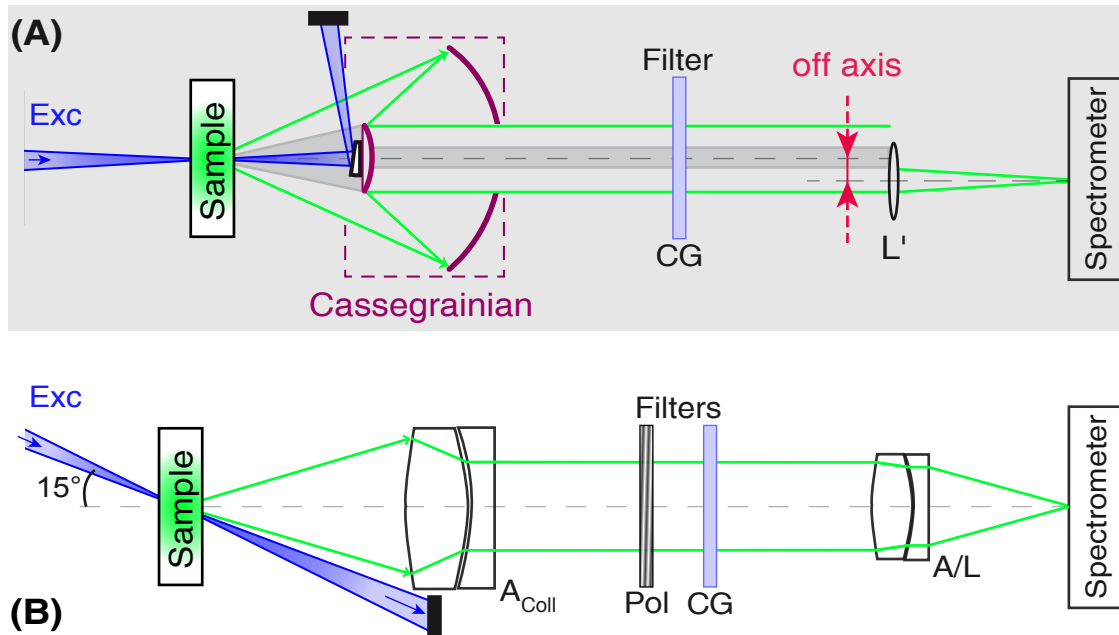


Abbildung 1.9.: Optischer Aufbau zur Erfassung des Fluoreszenzlichts. Der Anregungsstrahl (blau) ist jeweils auf das Zentrum der Probe fokussiert. Vom eingesammelten Fluoreszenzlicht (grün) sind jeweils die Marginalstrahlen dargestellt. **(A)**, grau hinterlegt: In der ersten Version des Experiments erfolgt die Sammlung in Transmissionsgeometrie mittels eines reflektiven Mikroskopobjektivs (violett). Dabei blockiert der Kollimierspiegel den zentralen Raumwinkelbereich (grau). Aufgrund der Abschattung erfolgt die Refokussierung durch die Linse L' auf den Eingangsspalt des Spektrographen mit versetzter optischer Achse (rot markiert).

(B): In der weiterentwickelten Version erfolgt die Sammlung unter 15° zum Anregungsstrahl mittels eines Luftspaltachromaten A_{Coll}, entlang dessen optischer Achse auf den Eingangsspalt des Spektrographen refokussiert wird (Achromat A/Linse L).

Für Erläuterungen zu Polarisations- (Pol) und Farbglassfiltern (CG) siehe Abschnitt 1.3.2.

mittels eines Ablenkspiegels im Zentrum des Cassegrain vom eingesammelten Fluoreszenzlicht separiert. Häufig werden für die Unterdrückung des Ramanstreulichts der Anregungsimpulse am Lösungsmittel optische Filter^{xxxi} eingesetzt. Schließlich wird das kollimierte Fluoreszenzlicht mit einer Quarzglaslinse L^{xxxii} auf den Eingangsspalt des Spektrographen^{xxxiii} fokussiert. Die Brennweite von 50 mm sorgt bei einem Durchmesser des kollimierten Strahlbündels von 13 mm für eine passgenaue Ausfüllung der Apertur des Spektrographen, sodass eine bestmögliche spektrale Auflösung bei gleichzeitig geringem Streulichtaufkommen erzielt wird. Allerdings erzeugt damit das optische System aus Mikroskopobjektiv und Fokussierlinse eine Vergrößerung von $V=3,85$, sodass mit größeren Anregungsvolumina die spektrale

^{xxxi} Schott, Farbglass.

^{xxxii} $f=5$ cm, plankonvex.

^{xxxiii} Princeton Instruments, Acton Series SP 2356, Brennweite 300 mm.

und zeitliche Auflösung abnimmt bzw. ein Teil des eingesammelten Fluoreszenzlicht am Eingangsspalt des Spektrographen oder Streak-Kamera - Systems verloren geht.

Ein weiterer Nachteil der alten Version des Fluoreszenzexperiments Abb. 1.9 (A) ist die Abschattung des zentralen Bereichs ($NA \approx 1,6$) des von den Fluoreszenz eingesammelten Raumwinkels ($NA = 0,5$) durch den Kollimierspiegel des Cassegrain. Bei direkter Fokussierung würde der abgeschattete Bereich den optischen Eingang des Streak-Kamera - Systems ($NA = 5,0$) vollständig ausfüllen, sodass die refokussierende Linse L' mit versetzter optischer Achse positioniert werden muss, wie in Abb. 1.9 (A) veranschaulicht.

Die korrekte parallele Anordnung eines solchen Systems ist schwierig und birgt häufig Ungenauigkeiten der Justage. Darüber hinaus wird bei der Sammlung des Fluoreszenzlichts mittels Cassegrain die Polarisierung nicht erhalten, sodass keine Korrektur für Anisotropieeffekte mittels Polarisator im magischen Winkel [Lak10] vorgenommen werden kann bzw. Messungen der Anisotropie ausgeschlossen sind.

Die weiterentwickelte Version des Fluoreszenzexperiments ist im Übersichtsplan Abb. 1.7 schematisch als grün hinterlegtes Element des experimentellen Aufbaus bzw. im Detail in Abb. 1.9 (B) dargestellt. Die Sammlung des Fluoreszenzlichts erfolgt dabei mittels eines Luftspaltachromaten A_{Coll} ^{xxxiv}. Um eine Trennung des kollimierten Fluoreszenz- vom Anregungslicht zu erhalten, werden in diesem Fall die Anregungsimpulse unter einem Winkel von 15° zur Transmissionsgeometrie in das Probenvolumen fokussiert. Dadurch wird das Anregungsstrahlbündel nach der Probe am Objektiv vorbei geführt, wie in Abb. 1.9 (B) veranschaulicht.

Die Erhaltung der Polarisierung bei der Sammlung des Fluoreszenzlichts mittels Luftspaltachromat erlaubt die Unterdrückung von Anisotropieeffekten durch einen Polarisator^{xxxv} im magischen Winkel [Lak10] relativ zur vertikalen Polarisierung des Anregungslichts. Die Abschwächung des Ramanstreulichts der Anregungsimpulse am Lösungsmittel erfolgt wiederum mittels optischer Filter^{xxxi}.

Anschließend wird das kollimierte Fluoreszenzlicht mit Hilfe des Achromaten A ^{xxxvi} auf den Eingangsspalt des Spektrographen fokussiert. Wegen des Kunststoffverbundklebers (Transmission unterhalb 380 nm stark reduziert) des Achromaten wird für Fluoreszenzemission im ultravioletten Spektralbereich auf eine Quarzglaslinse L ^{xxxvii} ausgewichen. Für beide Anordnungen wird das Fluoreszenzsignal mit einer $V \approx 1:1$ Vergrößerung auf den Eingangsspalt des Spektrographen^{xxxiii} abgebildet.

^{xxxiv} Bernhard Halle Nachfl. GmbH, Brennweite 80 mm, Durchmesser 20 mm, Type OUV 4.20.

^{xxxv} Moxtek, ProFlux NanoWire™ Technology, wire-grid-Polarisator PPL04C, Quarzsubstrat der Stärke 0,7 mm, Qualitätsmerkmal (Visual Criteria) VC2, Durchmesser 36 mm.

^{xxxvi} Effektive Brennweite 75 mm, Durchmesser 25 mm, UV-VIS Beschichtung, NUV Achromat, Edmund Optics.

^{xxxvii} $f = 75,3$ mm, Durchmesser 25,4 mm, plankonvex, unbeschichtet, Thorlabs.

1.3.3. Die Streak-Kamera - Detektionseinheit

Unter dem Begriff Detektionseinheit werden in diesem Abschnitt der Gerätekomplex aus Spektrograph, dem Streak-Kamera-System sowie der Triggerung zusammengefasst. Dabei bezeichnet das Streak-Kamera-System die Elemente der Eingangs- und Ausgangsoptik, die Streak-Kamera, die Single Sweep Unit und CCD-Kamera, während unter dem Begriff Triggerung die Triggergeneration, die Verzögerungseinheit sowie Elementen zur Synchronisation von Experiment und Detektion zusammengefasst werden. Im Übersichtsplan Abb. 1.7 sind die Bestandteile des Detektionskomplexes als violett hinterlegte Elemente des experimentellen Aufbaus gekennzeichnet.

Im Folgenden werden die Eigenschaften von Spektrograph und Streak-Kamera-System dargestellt. Darüber hinaus werden verschiedene Möglichkeiten der Triggerung sowie die Jitterkorrektur erläutert.

Spektrograph

Das im Experiment eingesammelte Fluoreszenzlicht passiert als erstes Element der Streak-Kamera - Detektionseinheit den Spektrographen. Hier erfolgt die spektrale Auffächerung des Fluoreszenzlichts bevor es die Streak-Kamera erreicht.

Der Spektrograph^{xxxviii} ist ausgestattet mit drei planaren, optischen Beugungsgittern^{xxxix} (50 Linien/mm, 120 Linien/mm, 150 Linien/mm, Blazewinkel jeweils angepasst für 600 nm) in Czerny-Turner-Geometrie.

Die auf die Photokathode der Streak-Kamera abgebildete spektrale Bandbreite ist aufgrund der Verkipfung des Gitters geringfügig vom Wellenlängenbereich abhängig. Für die jeweiligen Beugungsgitter beträgt der von der CCD-Kamera erfasste Wellenlängenbereich etwa 260 nm, 195 nm bzw. 80 nm. Mit 640 Pixeln pro Zeile liegt die theoretische Auflösung zwischen 0,4 nm/Pixel und 0,125 nm/Pixel deutlich unter dem spektralen Auflösungsvermögen des Spektrographen. Damit korreliert die effektive spektrale Auflösung direkt mit der Größe des Eingangsspalts des Spektrographen und dem verwendeten Beugungsgitter. Sie ergibt sich für Littrow-Anordnung nach [ZZ08] zu

$$\Delta\lambda \simeq \frac{d\lambda}{d\theta} \Delta\Phi_e = \frac{2a}{n} \cos(\theta) \frac{B}{f}$$

mit Ablenkwinkel $\theta \simeq 0$, Divergenz des einfallenden Lichtbündels $\Delta\Phi_e = B/f$, Gitterkonstante a , Beugungsordnung $n = 1$, Eingangsspaltbreite B und Hohlspiegelbrennweite $f = 300$ mm. Für weitere Details zur spektralen Auflösung des Streak-Kamera - Detektionssystems siehe [Neh12] Kapitel 4.1.

^{xxxviii} Princeton Instruments, Acton Series SP 2356, Brennweite 300 mm.

^{xxxix} Princeton Instruments, Spectroscopy Group bzw. Richardson Gratings, Newport Corporation.

Streak-Kamera - System

Das in horizontaler Ebene spektral aufgefächerte Fluoreszenzsignal wird anschließend vom Steak-Kamera - System entsprechend der Beschreibung in Abschnitt 1.2 entlang der vertikalen Achse zeitlich aufgefächert.

Mit den zur Verfügung stehenden Ablenkspannungen ergeben sich die in Tab. 1.2 aufgeführten Zeitfenster. Der nominale Zeitbereich gibt die Bezeichnung in den Einstellungen des Computerprogramms wieder. Der von der CCD-Kamera tatsächlich erfasste Zeitbereich ist als effektiver Zeitbereich aufgeführt. Für alle Zeitbereiche besteht die Möglichkeit der kontinuierlichen sowie Einzelaufnahme. Ebenso steht für alle Zeitbereiche die Akquisition im Analog- und Photon-Counting - Modus zur Verfügung.

Weiterhin ist in Tab. 1.2 die spezifische Latenzzeit im Bereich von einigen zehn Nanosekunden angegeben. Sie bezeichnet die Verzögerung zwischen dem Eingang des Triggersignals und der Ablenkung des Photoelektronenstrahls und ergibt sich aufgrund der spezifischen Elektronik des jeweiligen Messzeitbereichs.^{x1}

Ein wesentliches Charakteristikum des Streak-Kamera - Systems ist das zeitliche Auflösungsvermögen. Dieses wird zunächst durch den intrinsischen Jitter limitiert. Damit werden die zeitlichen Unsicherheiten bezeichnet, die durch das Design der Bildkonversionsröhre (räumliches Auflösungslimit) und die Steak-Kamera - Elektronik (zeitliche Schwankung der Ablenkspannung bzgl. des Triggersignals) induziert werden. [Sch00] Die Faltung dieses intrinsischen Jitters mit der Auflösung der CCD-Kamera für das jeweilig Messzeitfenster ergibt das in Tab. 1.2 aufgeführte theoretische Auflösungslimit. Weitere, zumeist stärkere zeitliche Unsicherheiten werden während der Triggergeneration induziert, sodass die effektive Zeitauflösung im Wesentlichen durch diesen Triggerjitter limitiert ist. Die im Experiment beobachtete, effektive Zeitunsicherheit mit der für den Messzeitbereich typischerweise angewendeten Methode der Triggergeneration ist in Tab. 1.2 als Standardjitter bezeichnet.

Zeitbereich nominal [ns]	0,2	0,5	1	2	5	10	20	50
Zeitbereich effektiv [ns]	0,124	0,482	0,907	1,74	4,27	10,33	20,1	32,3
Spez. Latenzzeit [ns]	13,2	18,2	12,2	16	20,8	25	34,4	48,4
Th. Auflösungslimit [ps]	2,19	2,93	3,82	5,55	10,83	23,45	43,81	69,22
Standardjitter [ps]	15 [†]	13 [†]	15 [†]	20 [†]	40 [†]	100 [†]	200 [‡]	300 [‡]

Tabelle 1.2.: Parameter der Messzeitfenster des verwendeten Streak-Kamera - Systems.

Das Triggersignal für die Messungen des Standardjitters wurde mittels der Photodiode[†] bzw. der WieserLabs Elektronik[‡] generiert. Alle weiteren Werte wurden [10] entnommen.

^{x1} Die Handhabung und Auswirkungen dieser Latenzzeit für die Triggergeneration sind im nachfolgenden Abschnitt beschrieben.

Triggerung – Triggerjitter vs. Latenzzeit

Als Triggersignal benötigt die Single Sweep Unit einen zum Experiment synchronisierten TTL-Impuls ($\pm 5\text{ V}/50\ \Omega$). Im vorliegenden Experimentaufbau werden verschiedene Möglichkeiten der Triggergeneration genutzt. Entscheidend für die Auswahl der zu verwendenden Triggermethode sind die zu erreichende Latenzzeit zwischen Triggersignal und Experiment und der zu erwartende Triggerjitter, d.h. die zeitliche Fluktuation des Triggersignals bezüglich des Fluoreszenzexperimentes. Ursachen des Triggerjitters sind zeitliche Fluktuationen der Triggerquelle und die während der elektronischen Signalverarbeitung induzierten Zeitunsicherheiten. Die Gewichtung dieser Jitterquellen ist von der jeweiligen Methode der Triggergeneration abhängig.

Die optische Triggerung erfolgt mittels eines Reflexes der Laserfundamentalen. Dieser wird vor allen optischen Aufbauten der Frequenzkonversion und des Fluoreszenzexperimentes abgezweigt und mit einer Photodiode^{xli} detektiert. Anhand der Ausgangsspannung der Photodiode wird bei Überschreitung eines Schwellenwerts ein elektronisches Triggersignal generiert.

Der Vorteil dieser Methode ist eine gute Korrelation des Triggers zum Fluoreszenzexperiment, da die Triggergeneration mit einem Reflex des identischen Laserimpulses erfolgt, welcher zur Generation des Anregungsimpulses des zugehörigen Fluoreszenzexperimentes dient. Auf diese Weise werden Schwankungen der Repetitionsrate des Lasersystems eliminiert und die Triggerquelle ist frei von zeitlichen Fluktuationen.

Nachteil der optischen Triggergeneration ist die notwendige Verzögerung des Fluoreszenzexperimentes um die spezifische Latenzzeit (siehe Tab. 1.2) der Streak-Kamera-Elektronik für ein gleichzeitiges Eintreffen des Fluoreszenzlichts mit der Ablenkung des Photoelektronenstrahls. Durch Verzögerungsstrecken im optischen Weg des Anregungsimpulses, wie in Abb. 1.7 gezeigt, erfolgt ein fester Zeitversatz des Experiments. Die Anpassung an die für das jeweilige Messzeitfenster erforderliche Latenzzeit erfolgt durch eine elektronische Verzögerung^{xlii} des Triggersignals.

Hauptquelle des Triggerjitters der optischen Triggerung ist die Schwellenwertkonversion des Photodiodensignals, wie in Abb. 1.10 (A) veranschaulicht. Fluktuationen der Laserausgangsleistung führen zu Intensitätsschwankungen des optische Reflexes und folglich der Spannungsamplitude des Photodiodensignals. Aufgrund der fixen Anstiegsdauer der Photodiodenausgangsspannung bedeutet dies einen zeitlichen Versatz der Triggerschwellenüberschreitung relativ zum Maximum des Signals.

Für hohe Zeitaufösungen ist daher eine geringe Amplitude des optischen Triggerreflexes oberhalb des Schwellenwertes zu empfehlen. Für längere Messzeitfenster mit geringerer Zeitaufösung, jedoch längerer Latenzzeit, bietet sich eine optische Triggerung mit hoher Amplitude an, da dabei der Schwellenwert zwar mit stärkeren

^{xli} Photodiode – PIN Diodenkopf, Modell C1083-01, Spektralbereich 400 nm bis 1100 nm, Anstiegsdauer bei ungesättigtem Signal 0,8 ns.

^{xlii} Delay Unit – Modell C1097-01.

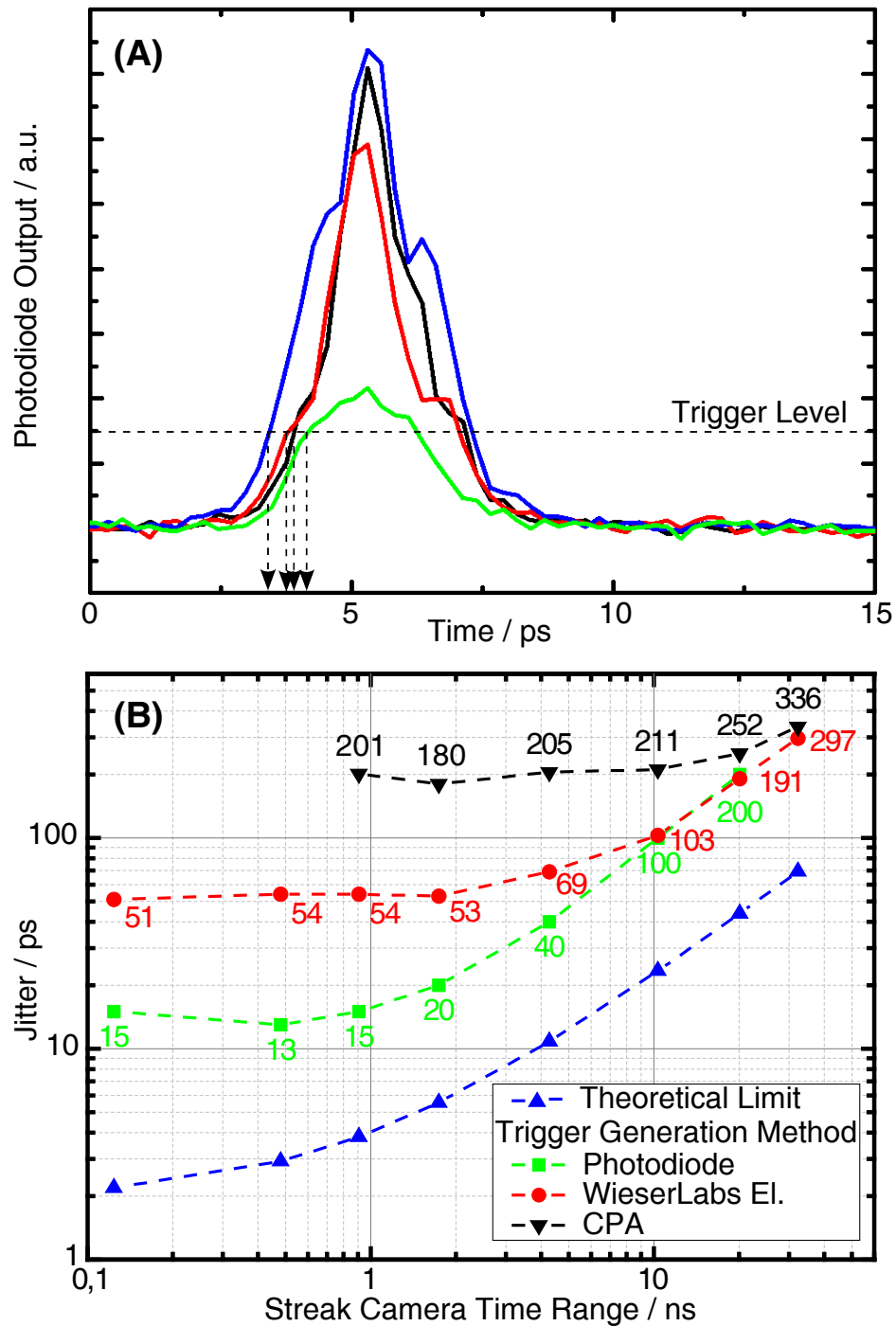


Abbildung 1.10.: (A) Veranschaulichung der Amplitudenschwankungen eines Photodiodensignals als Quelle des Triggerjitters bei Schwellentriggerung. (B) Effektiver Jitter der einzelnen Messzeitfenster des Streak-Kamera - Systems für verschiedene Methoden der Triggergeneration, Zahlenwerte in Pikosekunden.

zeitlichen Fluktuationen jedoch deutlich früher überschritten wird. Darüber hinaus kann bei langen Messdauern durch optische Triggerung mit gesättigtem Photodiodensignal eine sukzessive Verschiebung des Streak-Bildes durch einen Langzeitdrift der Laserleistung unterbunden werden. Für Langzeitmessungen bei gleichzeitig hoher Zeitauflösung ist dieses Vorgehen allerdings ungeeignet.

Der effektive Triggerjitter für die verschiedenen Messzeitfenster bei optimalen Einstellungen der optischen Triggerung ist in Abb. 1.10 Diagramm **(B)** grün angegeben.

Eine weitere Möglichkeit der Triggerung ist die Nutzung des elektronischen Signals des CPA-Laserverstärkersystems zur Schaltung der Pockelszelle. Hierbei ist das Triggersignal nicht mit einem individuellen Laserimpuls verknüpft, sondern an die taktgebenden Elektronik des CPA-Lasersystems gekoppelt. Damit können beliebige Latenzzeiten relativ zum Fluoreszenzexperiment erreicht werden. Allerdings ist diese Triggerquelle mit zeitlichen Fluktuationen im Bereich von 200 ps sehr ungenau (Abb. 1.10 Diagramm **(B)** schwarze Werte). Mittels eines Impulsselektors^{xliii} kann durch Abgleich des 1 kHz Pockelszellentriggers mit dem hochfrequenten Faserlasersignal eine zeitliche Stabilisierung des Signals auf ein Jitterlevel von etwa 50 ps erreicht werden. Die effektiven Werte des Triggerjitter mit Impulsselektor für die verschiedenen Zeitfenster sind in Abb. 1.10 Diagramm **(B)** rot angegeben.

Der Vergleich des effektiven Jitters für verschiedene Methoden der Triggergeneration in Abb. 1.10 Diagramm **(B)** zeigt eine Angleichung der Werte von optischer Triggergeneration und verbesserter elektronischer Triggerung mit zunehmendem Messzeitbereich. Die Vorteile optischer Triggerung sind ab einem Messzeitbereich von 10 ns zu vernachlässigen, sodass der erhöhte Aufwand durch lange optische Verzögerungsstrecken zum Ausgleich der Latenzzeit dieser Messzeitfenster keine Verbesserung der Zeitauflösung erbringt. Daher sind für die verschiedenen Frequenzkonversionsmethoden im vorliegenden optischen Aufbau Maximalverzögerungen des Fluoreszenzexperiments gegenüber dem optischen Triggersignal von typischerweise 20 ns bis 30 ns realisiert. Messzeitfenster mit längeren Latenzzeiten werden mittels elektronischer Triggerung über den Impulsselektor bedient.

Jitterkorrektur

Für eine Zeitauflösung unterhalb des Standardjitters kann eine Jitterkorrektur der Messdaten vorgenommen werden. Als Voraussetzung für diese nachträgliche Korrektur müssen während der Messung zusätzliche Daten aufgenommen werden.

Grundprinzip der Jitterkorrektur ist die zeitliche Korrektur der CCD-Aufnahmen anhand eines Fixpunktes im Bild. Dazu wird ein Reflex des Anregungsimpulses

^{xliii} Pulse Picker Controller – Sonderanfertigung, WieserLabs Electronics, München.

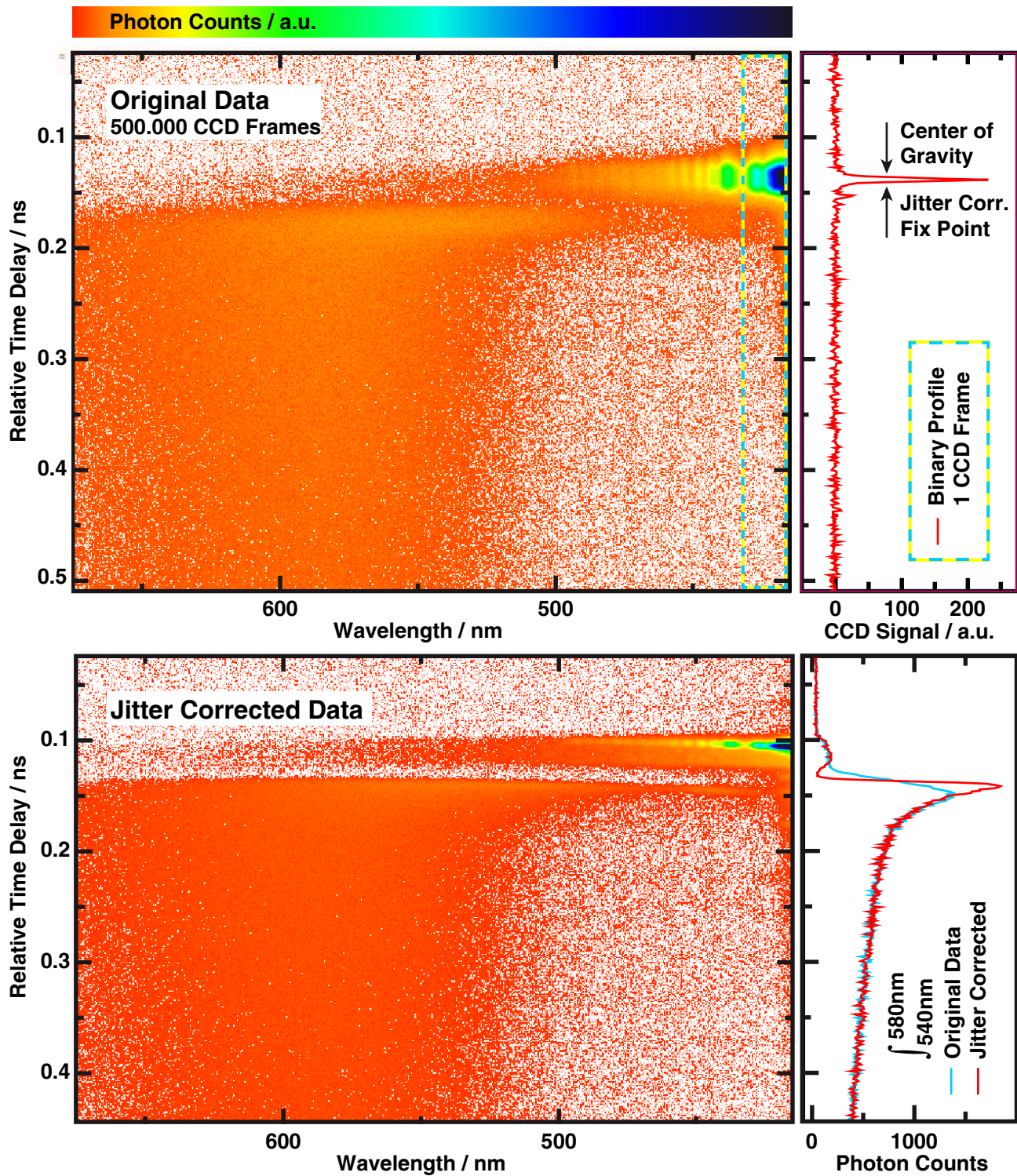


Abbildung 1.11.: Veranschaulichung der Jitterkorrektur anhand eines Datenbeispiels^{xliv}
(oben) Originaldaten von 500 000 CCD-Aufnahmen unkorrigiert überlagert, (daneben rechts) binäres Profil einer CCD-Aufnahme mit Referenzimpuls. **(unten)** jitterkorrigierte Überlagerung der Daten, (daneben rechts) Vergleich des Fluoreszenzverlaufs der korrigierten und Originaldaten im Bereich von 540 nm bis 580 nm.

Detaillierte Erläuterung zu den dargestellten Sachverhalten sind dem Text Kap. 1.3.3, Abschnitt Jitterkorrektur zu entnehmen.

zeitlich unmittelbar vor dem Fluoreszenzlicht direkt in die Eingangsoptik des Streak-Kamera - Systems eingekoppelt. Auf diese Weise passiert dieser Referenzimpuls nicht den Spektrographen und kann unabhängig von seiner Wellenlänge am rechten Rand des CCD-Sensors platziert werden. Während der Messung muss in diesem Randbereich für jede CCD-Aufnahme ein Profil über den gesamten Zeitbereich gespeichert werden. Dabei wird über die spektrale Ausdehnung dieses Bereiches integriert und es ergibt sich eine Funktion des CCD-Signals über der Zeit. Dieser im Steuerungsprogramm der Streak-Kamera als binäres Profil bezeichnete Datensatz wird auch im Photon-Counting - Modus in einer separaten Datei mit Suffix `<.bpr>` als Profil im Analogmodus gespeichert.

In Abb. 1.11 oben ist dieses Vorgehen an einer Beispielmessung^{xliv} veranschaulicht. Das Diagramm links zeigt die Überlagerung von 500 000 CCD-Aufnahmen im Photon-Counting - Modus mit farbskalierter Anzahl der Photonenereignisse. Am rechten Rand des Diagramms ist der Referenzimpuls als intensives Signal mit starker Streuung zu erkennen. Zum Ausläufer des Streulichts zeitlich versetzt beginnt die Fluoreszenz im Bereich von 480 nm bis 680 nm. Der vor der Messung festgelegte Bereich für die Erstellung des binären Profils am kurzwelligen Rand des Spektrums ist durch einen blau-gelben Kasten gekennzeichnet. In Abb. 1.11 oben rechts ist ein solches binäres Profil einer einzelnen CCD-Aufnahme gezeigt. Der Referenzimpuls ist als zeitlich scharfer Signalausschlag deutlich zu erkennen.^{xlv}

Nach der Messung erfolgt eine Analyse der binären Profile. Für jede CCD-Aufnahme wird der zeitliche Schwerpunkt des Referenzimpulses bestimmt. Anschließend werden die zweidimensionalen Streak-Daten zeitlich verschoben überlagert, sodass die Schwerpunkte der Referenzimpulse kongruent sind. Dabei bleibt nur der von allen CCD-Aufnahmen überdeckte Zeitbereich erhalten und der effektive Messzeitbereich wird somit verkürzt.

Die jitterkorrigierten Daten der Beispielmessung sind in Abb. 1.11 unten gezeigt. Im Diagramm links zeigt sich der Referenzimpuls mit dem Streulichtausläufer zeitlich deutlich vom Fluoreszenzlicht separiert. So ist beispielsweise im Gegensatz zu den unkorrigierten Originaldaten das Ramanstreulicht der Laseranregung im Bereich von 440 nm deutlich vom Referenzimpuls zu unterscheiden.

^{xliv} Die Beispielmessung zeigt die Streak-Kamera - Aufnahme der Fluoreszenz von 5-Methyl-Hemithioindigo-*para*-Cyano in Methanol im 0,5 ns-Zeitfenster. Die Anregung erfolgte mit einem Femtosekundenimpuls der Wellenlänge 390 nm mit 350 nJ Impulsenergie. Die Öffnung der Eingangsspalte betrug 115 μm (Spektrograph) bzw. 20 μm (Streak-Kamera).

^{xlv} Richtwert für ein deutliches Referenzsignal sind pro CCD-Aufnahme etwa 5 Photonen im zeitlich-spektralen Bereich des Referenzimpulses innerhalb des festgelegten Integrationsrahmens für das binäre Profil.

1. Das Streak-Kamera - Fluoreszenzexperiment

In Abb. 1.11 unten rechts ist ein zeitliches Profil der jitterkorrigierten und Originaldaten, integriert über den Bereich von 540 nm bis 580 nm, gezeigt. Die Anstiegszeit der Fluoreszenzemission erscheint deutlich verkürzt, wobei der Fluoreszenzzerfall zu späten Zeiten gegenüber den Originaldaten perfekt erhalten bleibt. Während im Original der Fluoreszenzanstieg dem anfänglichen Fluoreszenzabfall nahezu symmetrisch erscheint, kann anhand der jitterkorrigierten Daten eine schnelle Zerfallszeit im Bereich der Gerätefunktion bestimmt werden.

Dieses Beispiel verdeutlicht die Steigerungsmöglichkeit der Zeitauflösung mittels Jitterkorrektur. Wie in Abb. 1.12 gezeigt lässt sich somit für alle Messzeitfenster eine Auflösung im Bereich von 2 % bis 3 % erreichen.

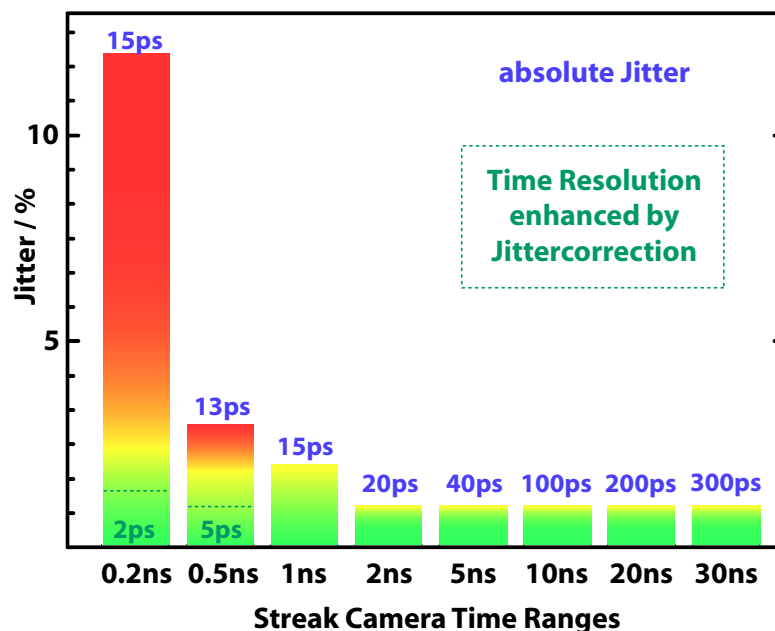


Abbildung 1.12.: Typische Zeitauflösung der verschiedenen Messzeitfenster des Streak-Kamera-Systems mit (grün) und ohne (blau) Jitterkorrektur. Triggerung entsprechend den Angaben in Tab. 1.2.

Allerdings wird neben der Reduktion des effektiven Zeitbereiches durch die Jitterkorrektur der Fluoreszenzdatenbereich des CCD-Sensors auch durch die Abbildung des Referenzimpulses deutlich eingeschränkt. Darüber hinaus sind Messungen mit geplanter Jitterkorrektur sehr aufwendig, da diese üblicher Weise im Einzelaufnahme-Modus durchgeführt werden müssen. Die damit deutlich verlängerte Messzeit führt zu einer starken Belastung der Fluoreszenzprobe. Zwar besteht die Möglichkeit Anregungsimpulse mittels eines Choppers (siehe Abb. 1.7) zu blockieren, sodass nur vom Detektionssystem aufgenommene Fluoreszenzexperimente tatsächlich durchgeführt werden. Allerdings muss in diesen Fällen für eine stabile Synchronisation des

Choppers mit der CCD-Auslese die Repetitionsrate des Experiments weiter reduziert werden, sodass ein Experiment mit geplanter Jitterkorrektur für eine vergleichbare Datenmenge etwa die achtfache Messzeit erfordert. Während dieser Zeit ist die Probe weiterhin den übrigen Einflüssen des Experiments, beispielsweise der Belastung durch das Umpumpen der Probe, ausgesetzt.

Neben diesen experimentellen Nachteilen ist das Datenvolumen bei einer Messung mit geplanter Jitterkorrektur ungleich größer und aufwendig in der Handhabung. Während zum Vergleich die in Abb. 1.11 gezeigte Messung ohne binäre Profile eine Datenmenge von 17,5 MB umfasst, steigt diese mit der Korrekturinformation auf 0,98 GB.

Der Einsatz der Jitterkorrektur zur Verbesserung der Zeitauflösung bleibt daher ein bezüglich der Kosten-Nutzen-Relation gut abzuwägender Kompromiss und ist nur für den Fall sehr kurzer Lebensdauern zu empfehlen.

2. Thioindigo und Derivate

2.1. Einleitung

2.1.1. Die Geschichte des Naturindigo und der Textilfärberei

Indigo mit seinem leuchtenden Blau ist seit Jahrtausenden einer der begehrtesten Farbstoffe. Nicht nur seine Intensität, auch seine Lichtbeständigkeit faszinierte und ließ den kostbaren Farbstoff immer wieder zum Bestandteil kultureller Symbole werden. Archäologische Funde beweisen, dass die Kultivierung der Indigo-Pflanze *indigofera tinctoria* in Indien und China bereits 4000 Jahre zurückreicht. Über arabische Händler fand der Farbstoff im gesamten Orient und Nordafrika Verbreitung.

In Europa diente als Grundlage der Indigoherstellung aufgrund klimatischer Bedingungen der rund 30-fach weniger ertragreichen Färberwaid *isatis tinctoria* [Sch97]. Gerade die aufwendige Gewinnung des Farbstoffes gaben ihm die Aura des Luxuriösen. In dieser Hinsicht war allein Purpur – ein Indigo-Bromid von tief-roter bis violetter Farbe – noch prestigeträchtiger. Dessen Gewinnung bauten um 1500 v. Chr. die Phönizier zu einem eigenen Industriezweig aus [Glo12]. Den ungeheuren Aufwand einer solchen Produktion verdeutlicht der Bericht Paul Friedländers von 1909 über die Extraktion von 1,4 g Purpur aus 12.000 *muricidae* Schnecken [KS12]. Der Wert von Purpur entsprach seinem Gewicht in Gold und erklärt die Symbolkraft von Purpurstoffen. Im alten Israel wurden insbesondere liturgische Gewänder für Kulthandlungen mit Purpur gefärbt [Glo12]. Unter Julius Caesar war im römischen Reich das Tragen von rotem Indigo ausschließlich Macht und Adel vorbehalten. Die purpurnen Borten der Toga waren exklusive Erkennungszeichen von Imperatoren und Senatsmitgliedern [Glo12]. Kein Wunder also, dass es den Römern, wie Julius Caesar in „De Bello Gallico“ schreibt [Dut02], als doppelter Affront erschien, als die keltischen Stämme Schottlands der Weltmacht nicht nur erbitterten militärischen Widerstand leisteten, sondern noch dazu ihre Körper mit Bemalungen in wertvollem Herrscherblau schmückten.

Unter Karl dem Großen war jeder Meierhof im Heiligen Römischen Reich Deutscher Nation verpflichtet, einen festgesetzten Anteil der Ertragsfläche mit Färberwaid zu bebauen, um den Bedarf des teuren Rohstoffes für den Königshof zu decken [Dut02]. Weite Flächen Thüringens wurden derart bewirtschaftet und verhalfen der Region zu Wohlstand, der unter anderem 1392 die Eröffnung der Universität Erfurt als einer der ältesten deutschen Universitäten ermöglichte [Glo12].

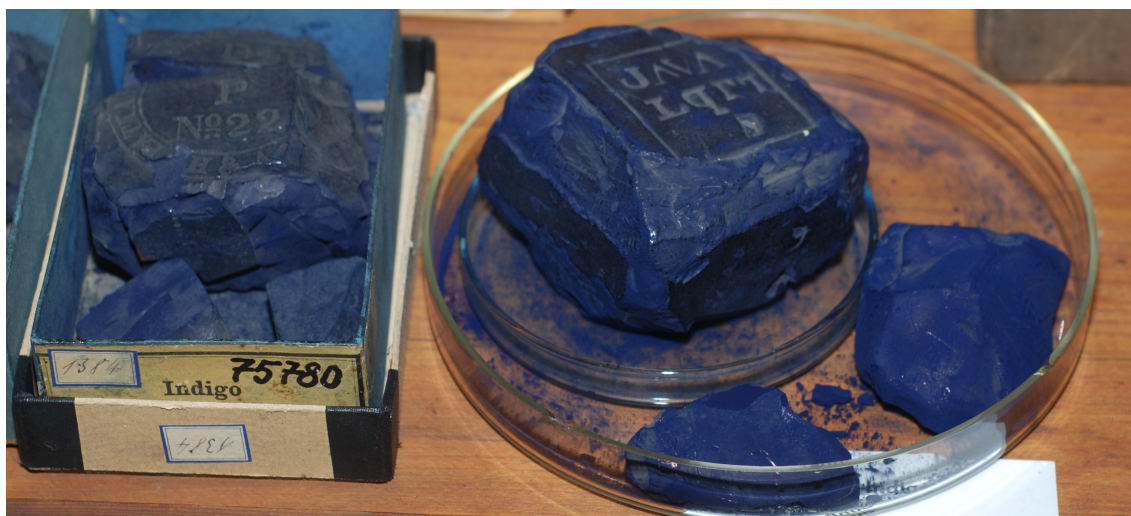


Abbildung 2.1.: Naturindigo aus Java, Historische Farbstoffsammlung der TU Dresden [14].

Die Kolonialisierung Indiens im 18. Jahrhundert führte geradezu zu einer Überschwemmung Europas mit günstigerem Indigo. Abb. 2.1 zeigt die typischen Pigmentblöcke des Importindigo. Die guten Anbaubedingungen für die *indigofera tinctoria* sorgten für eine hohe Qualität des Farbstoffs und die harte Repression gegen die einheimische Zivilbevölkerung für einen vergleichsweise niedrigen Preis. Mit diesem doppelten Marktvorteil erzwang die Kolonialmacht Großbritannien ihre Monopolstellung in der Indigoproduktion [Dut02]. Riesige Mengen an Indigo wurden nun zum Färben von Uniformen und für Arbeitskleidung verwendet [Dut02]. Ersterer bedurfte es im Zeitalter Napoleons und nicht weniger während der Kolonialkriege, letzterer vor allem im Zuge der Industrialisierung [Ste00]. Auch die von Levi Strauss im Jahre 1873 entwickelte Jeans wurde mit Indigo gefärbt.

Ein letztes Aufbäumen der vom Färberwaid gewonnen Indigoproduktion in Europa erfolgte in der Zeit der Koalitionskriege zwischen Großbritannien und Frankreich, die mit erheblichen Handelsbeschränkungen einhergingen [Glo12]. Die Verknappung des Rohstoffes durch die britische Seeblockade mit anschließender Kontinentalsperre durch Napoleon war selbst durch Zwangsanbau von Färberwaid nicht aufzuholen. 1810 lobte Napoleon darum einen Preis für die Verbesserung der Waidfärberei über 425.000 Franken aus [Dut02]. Dass damit auch ein zusätzlicher Anreiz für die Chemiker dieser Zeit gegeben war, sich eingehender mit Indigo zu beschäftigen, ist nicht ausgeschlossen.

2.1.2. Indigogewinnung und Indigosynthese

Bei der Herstellung des Farbstoffs aus Pflanzenmaterial werden zunächst farblose Vorstufen des Indigo extrahiert. Das sogenannte Indican [Wel13] wird gewonnen aus der Indigopflanze *indigofera tinctoria*, wie auch aus dem Färberknöterich *polygonum tinctorium*, der bis heute in der japanischen traditionellen Färberkunst verwendet wird [Sch97]. Der in Europa kultivierte Färberwaid *isatis tinctoria* enthält Isatan B als Ausgangsstoff für die Indigogewinnung [Wel13]. Beide Edukte entsprechen einem Indoxylglucosid [Ste00]. D.h. sie bestehen aus einer Indoxylgruppe, die am Carbonylsauerstoff mit einem jeweils unterschiedlichen Zuckermolekül verbrückt ist [Gł12]. Die Gewinnung des Farbstoffes erfolgt durch Fermentation der Pflanzenrohstoffe zu Indoxyl und anschließender Oxidation zu Indigo (siehe Abb. 2.2) [Ste00].

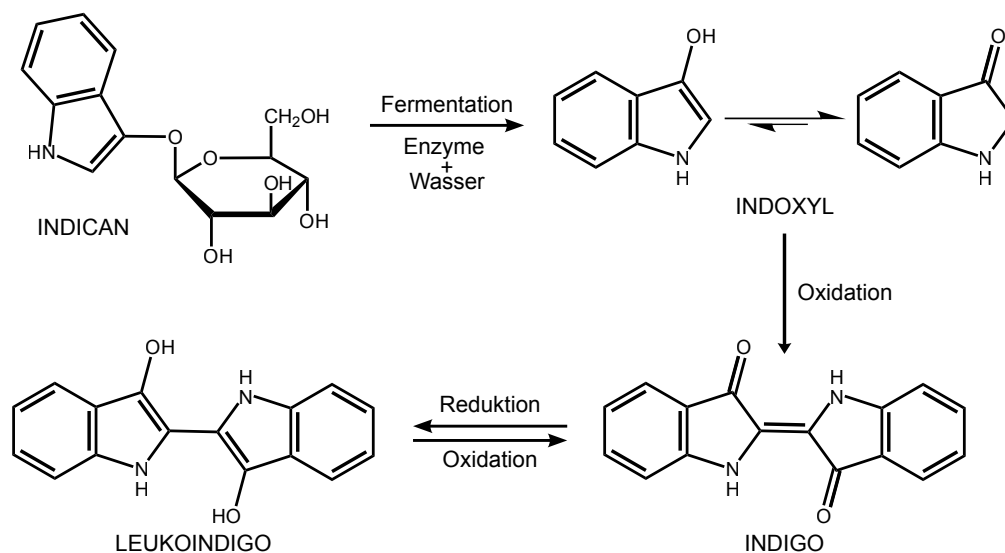


Abbildung 2.2.: Verküppungsprozess zur Indigogewinnung aus pflanzlichen Rohstoffen [Wel13].

Für den Vorgang des Einfärbens, also das dauerhafte Fixieren des Farbstoffs im Gewebe, ist dieser letzte Reaktionsschritt essentiell. Die zu färbenden Fasern werden mit Indoxyllösung, der sogenannten Farbküpe, getränkt. Das anschließend beim Trockenvorgang in der Sonne oxidierte Produkt Indigo haftet unlöslich als Pigment auf der Faser [Dut02]. Liegt Indigo als Feststoff vor, muss dieser für den Vorgang des Färbens erst wieder in die wasserlösliche, reduzierte Form des Leukoindigo gebracht werden [Gł12]. Besonders diese Reduktion stellte lange Zeit für die Handhabung des als Pigment importierten Indigos eine große Herausforderung dar. Die Verwendung von Arsensulfid oder Eisensulfat war für den Färber mit erheblichen Gesundheitsrisiken verbunden und fügte auch der Textilfaser Schaden zu. Erst durch umfangreiche Experimente konnte das traditionelle Verküpen mit Urin schließlich um das Pottasche- (Kaliumcarbonat) und das Sodaverfahren (Natriumcarbonat)

erweitert werden [Dut02]. Diese Suche nach umgänglicheren Reduktionsmitteln sowie nach Möglichkeiten der Aufreinigung des Naturstoffes Indigo können als erste Stationen der wissenschaftlichen Auseinandersetzung mit Indigo gelten. 1826 führte der Versuch, Indigo durch wiederholtes Verdampfen und Kondensieren aufzubereiten, zur teilweisen Zersetzung desselben und schließlich zur Entdeckung von Anilin [Sch97]. Auf ähnliche Weise wurden bis 1841 weitere wesentliche Grundbausteine der organischen Chemie wie Anthranilsäure, Indol und Isatin entdeckt [Sch97]. Aus diesem durch Indigozersetzung gewonnenen Isatin re-synthetisierte Adolf von Baeyer 1870 im Umkehrschluss Indigo durch Chlorierung und anschließende Reduktion [BE70, Sch97, Dut02]. In fruchtbarer Zusammenarbeit mit der BASF gelang ihm 1878 die erste Vollsynthese von Indigo aus Phenyllessigsäure [Sch97], gefolgt von zwei patentierten Syntheseverfahren aus Zimtsäure (1880) und o-Nitrobenzaldehyd (1883) [Bae83, Dut02]. Letzteres gab Baeyer endgültige Gewissheit über die Indigoformel, wie er seinem Freund Heinrich Caro, damaliger Forschungsleiter der BASF, beiläufig zwischen privaten Zeilen in einem Brief mitteilte [Sch97]. Für den Universitätsprofessor Baeyer war mit dem noch unrentablen Verfahren die Problemstellung prinzipiell gelöst. Für die BASF und die Hoechst AG begann mit diesem Patent allerdings erst der erbitterte Wettstreit über die kommerziell erfolgreiche Umsetzung dieser Synthese. Unter Aufwendung des gesamten Aktienkapitals forschten die beiden Kontrahenten nach Verbesserungen des Verfahrens [Glo12].

Gemeinsamen Ausgangspunkt bilden die Synthesen von Prof. Karl Heumann an der ETH Zürich. 1890 gelang ihm die Darstellung des Farbstoffes aus Phenylglycin (1. Heumann-Synthese), bzw. noch im gleichen Jahr aus Phenylglycin-o-carbonsäure (2. Heumann-Synthese), jeweils durch Verschmelzen mit Kaliumhydroxid [Sch97]. Beide konkurrierenden Firmen erwarben die Nutzungsrechte. Schnell erwies sich die zweite Heumann-Synthese mit einer 90 %-Ausbeute der ersten mit etwa 10 % weit überlegen [Sch97]. Auch ließ sich der Ausgangsstoff über mehrere Stufen aus Naphtalin synthetisieren, welches aus der Teerfabrikation günstig und in ausreichender Menge zur Verfügung stand. Allerdings gestaltete sich die Oxidation während des ersten Syntheseschritts kostspielig und schwierig [Sch97].

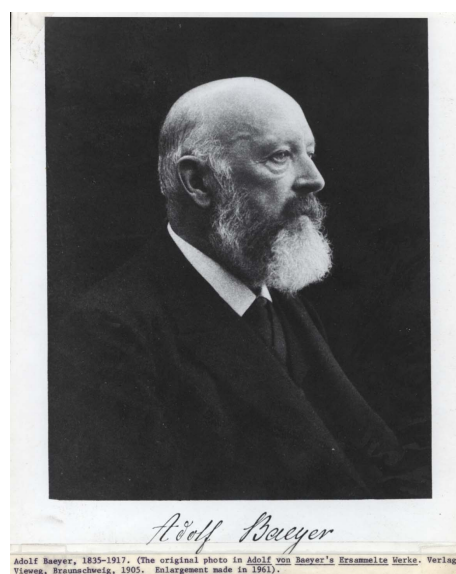
In den Forschungslaboren der BASF erlaubte einer der berühmtesten Zufälle der Chemiegeschichte 1891 die Lösung dieses Problems. Ein zerbrochenes Quecksilberthermometer führte zur Entdeckung des geeigneten Katalysators für die Oxidation [Sch97]. Diese Neuerung verhalf der Indigoproduktion bei der BASF zum kommerziell durchschlagenden Erfolg.

Unabhängig davon gelang bei der Hoechst AG die Verbesserung der ersten Heumann-Synthese zu einem marktfähigen Produktionsverfahren. Durch eine Entdeckung Johannes Pflegers 1901 konnte deren Ausbeute ebenfalls auf 90 % gesteigert werden [Dut02]. Durch den Zusatz von Natriumamid senkte Pfleger die Reaktionstemperatur der kritischen Ringschlussreaktion von 300 °C auf 200 °C und konnte so die thermischen Verluste stark reduzieren [Sch97].

Von 1897, dem Beginn der Indigoproduktion über das Heumann Verfahren, bis 1913 übernahm Deutschland die komplette Weltmarktproduktion von mehr als 10,000 t Indigo pro Jahr, welche zu gleichen Teilen von BASF und der Hoechst AG synthetisiert wurden [Sch97]. Dieser technologische Sieg über die kolonialzeitliche Vormacht Großbritanniens ging allerdings mit einem Preisverfall um 70 % einher. Diesem wurde 1904 mit der Indigokonvention Einhalt geboten, einer Marktabsprache zwischen BASF und der Hoechst AG. Diese erste Vereinbarung wurde 1926 um das bis heute angewendete, kombinierte Heumann-Pfleger-Syntheseverfahren erweitert und bildet damit die Vertragsgrundlage für die spätere Gründung der IG-Farben [Sch97].



(a) Adolf von Baeyer 1885 in München [Mue84], im Jahr seiner Erhebung in den Adelsstand des Königreichs Bayern. Zwei Jahre nach der Strukturaufklärung und nach zwei Patenten ist für den Universitätsprofessor das Projekt Indigo trotz der wirtschaftlichen Unrentabilität der Synthese abgeschlossen.



(b) Offizielles Nobelpreisphoto [Bae05], 70-jährig wird Adolf von Baeyer noch weitere 10 Jahre wöchentlich fünf Vorlesungen halten.

Abbildung 2.3.: Johann Friedrich Wilhelm Adolf von Baeyer

Adolf von Baeyer, Abb. 2.3, erhielt für seine Arbeit zahlreiche Auszeichnungen. Unter anderem wird er zu seinem 50. Geburtstag in den Adelsstand als Ritter des Königreichs Bayern erhoben. 1905 wird ihm der Nobelpreis verliehen „als Anerkennung des Verdienstes, den er sich um die Entwicklung der organischen Chemie und der chemischen Industrie durch seine Arbeiten über die organischen Farbstoffe und die hydroaromatischen Verbindungen erworben hat“, wie es in der offiziellen Nobelpreisbegründung heißt [Kle53].

Das mit der Aufklärung der Indigoformel und -synthese einhergehende Verständnis des Reduktions-Oxidationsprozesses beförderte unmittelbar die Entwicklung einer Vielzahl weiterer Küpenfarbstoffe. Im Gegensatz zu Indigo waren viele dieser deutlich günstiger herzustellenden Farbstoffe nur von kurzweiliger Bedeutung. Nicht zuletzt durch den Wiederaufstieg der Jeans Ende der 1970er Jahre ist Indigo bis heute aus der Textilindustrie nicht mehr wegzudenken. Der weltweite Absatz von Indigo im Jahr 1995 lag bei 10 000 t. Davon fließen 99 % in die Produktion von Denimstoffen, die nahezu ausschließlich zu Blue Jeans verarbeitet werden [Sch97]. Darüber hinaus findet der Farbstoff Anwendung in der Kunststoffeinfärbung sowie für die Herstellung von Lackpigmenten. Heute ist Indigo der meist produzierte Farbstoff der Welt [Gł12]. Auch Indigoderivate finden breite Anwendung in der Farbstoffindustrie. Insbesondere zu nennen ist hierbei Thioindigo, siehe Abb. 2.4 rechts, dessen Farbspektrum sich mittels Substitutionen wesentlich stärker beeinflussen lässt. Thioindigo wurde erstmals 1905 von Friedländer synthetisiert [Fri07] und war der historisch erste, rein rote Küpenfarbstoff [Eag94].

2.1.3. Indigo, Thioindigo und die neuen Derivate

Indigoide Farbstoffe besitzen eine ungewöhnlich langwellige Absorption im sichtbaren Spektralbereich. Farbstoffmoleküle mit ähnlicher Anzahl von π -Elektronen absorbieren typischerweise im ultra-violetten Bereich von 310 nm bis 335 nm [KL63]. So gehören Indigo, Thioindigo und Selenindigo zu den kleinsten organischen Molekülen, deren konjugiertes π -System im orange-roten Bereich des sichtbaren Spektrums absorbiert [KW77].

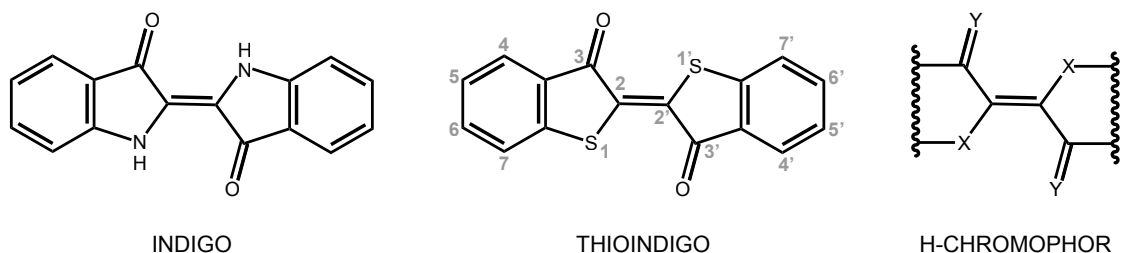


Abbildung 2.4.: Schematisch dargestellt sind die molekularen Strukturen von Indigo (links) und Thioindigo (Mitte). Der Chromophorgrundkörper beider Farbstoffe ist rechts abgebildet. Für indigoide Farbstoffe ist dieses sogenannte H-Chromophor ein Carbonylchromogen, d.h. Y entspricht immer einem Sauerstoffatom, während an X-Position Substitutionen $X = \text{NH}, \text{S}, \text{Se}, \text{O}$ möglich sind.

Das gemeinsame Merkmal der niederenergetischen Absorption ausgenommen, unterscheiden sich Indigo und die an der Stickstoffposition substituierten Derivate stark. Besonders relevant für Anwendungen in der Farbstoffchemie ist der Verlust der hohen Photostabilität des Indigo bei X-Substitution. Thioindigo zeigt sich bei

Sonneneinstrahlung nicht beständig. So degradiert eine Thioindigolösung dem Tageslicht ausgesetzt innerhalb einiger Wochen zur Farblosigkeit [Dit14b]. Damit ist dieses Indigoderivat nur eingeschränkt für die Nutzung als Farbstoff geeignet. Aufgrund der weniger aufwendigen Synthese des Thioindigos wäre eine Verbesserung der Photostabilitätseigenschaft erstrebenswert.

In der vorliegenden Arbeit werden drei Thioindigoderivate spektroskopisch charakterisiert. Untersucht werden die erstmals synthetisierten Derivate 4,4'-Dihydroxythioindigo (DHTI) und 4-Hydroxy-4'-Methoxythioindigo (HMTI) [Dit14b] sowie das bereits von Friedländer synthetisierte 4,4'-Dimethoxythioindigo (DMTI) [Fri16]. Abb. 2.5 zeigt eine schematische Darstellung dieser Thioindigoderivate.

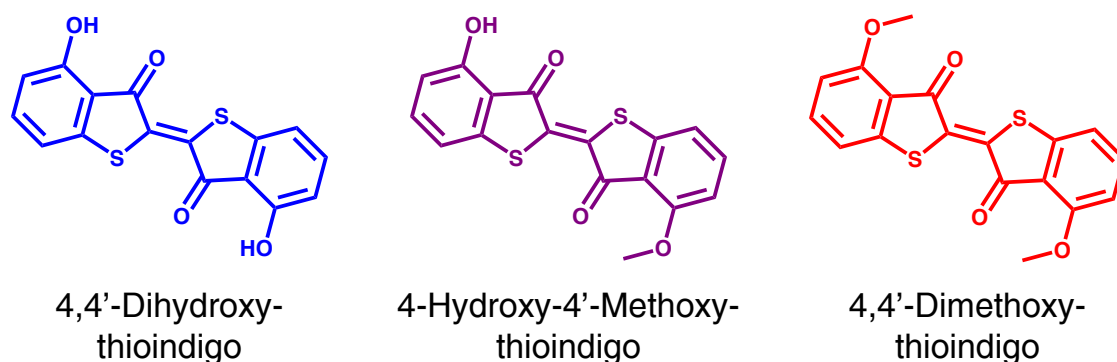


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung der Thioindigo-basierten Farbstoffe DHTI, HMTI und DMTI.

Die Auswirkungen der unterschiedlichen Phenylring-Substitutionen auf das photo-physikalische Verhalten der Farbstoffe werden in diesem Kapitel verglichen. Insbesondere werden die Dynamik im angeregten Zustand und die damit verbundenen Auswirkungen auf die Photostabilität untersucht. Dabei wird an zwei Beispielen nachgewiesen, dass durch geeignete Substitution an der 4- bzw. 4'-Positionⁱ der Phenylringe des Thioindigos eine deutliche Verbesserung der Photostabilität erreicht werden kann. Anhand experimenteller spektroskopischer Untersuchungen sowie quantenchemischer Rechnungen wird ein photophysikalisches Reaktionsmodell erarbeitet. Das daraus abgeleitete Prinzip, welches die erhöhte Photostabilität einiger Derivate bewirkt, ähnelt dem zugrundeliegenden Mechanismus der Photostabilität des Indigos.

Aufgrund dieser Parallelen wird den Untersuchungen dieser Arbeit eine Einführung zur Physik des Indigos und den veränderten Eigenschaften des Thioindigos vorangestellt. Es werden die physikalischen Eigenschaften zusammengefasst und ihre Ursache auf molekularer Ebene erläutert.

ⁱ Vergleiche Abb. 2.4.

Physikalische Eigenschaften des Indigos

Die physikalischen Eigenschaften des Indigos lassen sich zu den folgenden drei Hauptcharakteristika zusammenfassen:

- Absorption im orange-roten Spektralbereich

Indigo zeigt in verdünnter Lösung sowie als Feststoff eine tiefblaue Färbung, in Kristallform verbunden mit kupferrotem Glanz [Wel13]. Das Absorptionsspektrum in fester Phase ist gegenüber dem Spektrum verdünnter Lösung verbreitert [WW56a] und um etwa 100 nm bathochrom verschoben [SN42, Gł12].

- Hohe Schmelztemperatur und schlechte Löslichkeit

Indigo schmilzt bei ca. 390 °C und sublimiert ab 170 °C [Ste00]. Wie bereits im Zusammenhang mit dem Verküpen erwähnt, ist Indigo weder in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren oder Etherverbindungen löslich, sondern lediglich in unverdünnten Säuren (Essigsäure, Schwefelsäure), Pyridin, Dimethylformamid sowie Dimethylsulfoxid [Wel13].

- Hohe Photostabilität, keine Photolumineszenz, keine Photoisomerisation

Unter Belichtung mit sichtbarem und ultravioletttem Licht zeigt Indigo auch über längere Zeit keine Degradation. Es werden weder Phosphoreszenz, Fluoreszenz noch Photoisomerisation beobachtet [Gł12].

Durch Substitution zusätzlicher Gruppen an den beiden äußeren Phenylringen des Indigos werden diese wesentlichen Eigenschaften nur marginal beeinflusst. So wurden lediglich Wellenlängenverschiebungen des Absorptionsmaximums um maximal 50 nm beobachtet [BPW54], sodass der blau-violette Grundfarbton des Indigos ($\lambda_{\text{max}}^1 = 604 \text{ nm}$) erhalten bleibt. Des Weiteren wurde für keine der untersuchten Substitutionen Photoisomerisation beobachtet [BPW54, WW56b].

In neueren experimentellen Studien mit voluminösen Mehrfachsubstitutionen der äußeren Phenylringe werden zwar Abweichungen der charakteristischen Farbgebung, hingegen keine Änderung der photophysikalischen Eigenschaften beobachtet [Mel06].

Die Aufklärung der zugrunde liegenden physikalischen Prinzipien ist Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Untersuchungen. Die Struktur des Grundchromophors wurde bereits 1908 von Friedländer (allerdings in falscher Konformation, der *cis*-Form) vorgeschlagen. Erst 1963 konnten Klessinger *et al.* das Chromophor anhand theoretischer und experimenteller Belege identifizieren und die von Friedländer vermutete Struktur, hingegen in *trans*-Konformation (siehe Abb. 2.4), bestätigen [KL63]. Über die Kombination semi-empirischer Rechnungen und der systematischen Synthese chemischer Derivate des Farbstoffs gelang Klessinger *et al.* die Identifizierung des sogenannten H-Chromophors [Jac06]. Mit dieser und den folgenden Arbeiten [LK64, KL66, LHK66] erbrachte die Arbeitsgruppe um W. Lüttke erstmals eine

vollständige Erklärung des tiefblauen Farbtons festen und gelösten Indigos anhand der Molekülstruktur und der Wasserstoffbrücken.

Aussagen über das Grundchromophor und die Bedeutung der Wasserstoffbrückenbindungen für die niederenergetische Absorption wurden mit modernen Methoden zeitaufgelöster Spektroskopie sowie quantenchemischer Rechnungen bestätigt. [TS95, SR97, GN00, MMM04, Mel06, Jac06, Ama11, Iwa11]

Die zuvor genannten physikalischen Eigenschaften des Indigos lassen sich anhand drei wesentlicher Moleküleigenschaften (der Chromophorstruktur, den Wasserstoffbrückenbindungen im Grundzustand sowie dem Protonentransfer im angeregten Zustand) wie folgt erklären:

- Das H - Chromophor, siehe Abb. 2.4 rechts

Das Indigo-Grundchromophor besteht aus einem kreuzkonjugierten System, d.h. einer C=C - Doppelbindung beidseitig substituiert mit jeweils einer Elektronenakzeptorgruppe C=Y (Carbonylgruppe C=O) sowie einer Elektronendonatorgruppe X (Aminogruppe N-H) [KL63, TS95, SR97, Mel06].

Diese Grundstruktur mit geschlossenen fünfgliedrigen Ringen (Bispyrroleindigo) absorbiert im sichtbaren Spektralbereich um 530 nm [FH80, SR97, Jac06]. Die beiden äußeren Phenylringe des Indigos (Abb. 2.4 links) besitzen nur sekundäre Bedeutung, da sie an der Mesomerie des Grundchromophors kaum teilnehmen [SR97]. Außerdem ist aufgrund des unpolaren Grundzustands [YSD11] der indirekte Einfluss von Substituenten der äußeren Phenylringe auf das zentrale Grundchromophor durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu vernachlässigen. Damit wird die sichtbare Absorption durch Substitution der äußeren Phenylringe nicht wesentlich beeinflusst [KL63]. Vielmehr wird die blaue Grundfarbe bereits durch das Grundchromophor festgelegt [KL63, LHK66, TS95, SR97, GN00, Jac06]. Zwei Eigenschaften des H - Chromophors sind für die niederenergetische Absorption besonders zu berücksichtigen:

Zum einen tragen die vier Heteroatome des H - Chromophors (im Indigo Stickstoff und Sauerstoff) mit ihren p_z - Elektronen wesentlich zur Gesamtmesomerie bei [KL63]. Es ergeben sich mesomere Grenzstrukturen zwischen jeweils einer Amino- und Carbonylgruppe gegenüberliegender Molekülseiten oder einer Molekülhälfte sowie wechselseitige Interaktion beider Akzeptor-/Donatorgruppen [LK64, SR97]. Starke Oszillationen zwischen diesen mesomeren Strukturen senken die Energie des optischen Übergangs [TS95, SR97].

Zum anderen stabilisieren die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Heteroatomen das konjugierte Elektronensystem über beide Molekülhälften [BPW54]. Letzteres trägt, wie im Folgenden dargestellt, zur beobachteten, stark bathochromen Verschiebung der Absorption des Chromophors bei.

- Die Wasserstoffbrücken des H-Chromophors

Parallel zur zentralen Doppelbindung verbinden zwei Wasserstoffbrücken die beiden Molekülhälften des Indigos [TS95]. Diese kompakte, ringartige Struktur wird als Chelatstruktur bezeichnet und erzeugt ein starres, koplanares Molekülgerüst [BPW54]. Dadurch wird ein über beide Halbstrukturen ausgedehntes, stabil überlappendes konjugiertes π -System ermöglicht. Die Relevanz der festen intramolekularen Verbrückung für die Absorption im sichtbaren Spektralbereich zeigt insbesondere der Vergleich der Absorptionsmaxima von Indigo bei 606 nm und seinen reduzierten Formen Leukoindigo (siehe Abb. 2.2) sowie Dehydroindigo bei 305 nm bzw. 442 nm [KL63, MMM04]. Letztere besitzen bei ansonsten gleicher Struktur keine intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen.

- Das Wasserstoffbrückenpolymer im festen Zustand

Im Feststoff werden die intramolekularen Wasserstoffbrücken zugunsten eines Wasserstoffbrückenpolymers gelöst, sodass jedes Indigomolekül durch vier Wasserstoffbrückenbindungen mit benachbarten Molekülen verbunden ist [Dut02]. Dabei ordnen sich die Moleküle zu Kristallstrukturen einer $P2_1/c$ Raumgruppe (Indigo A) bzw. $P2_1/n$ (Indigo B) an [Ket11, Ama11]. In beiden Formen ist die Stapelung einzelner Moleküle nahezu identisch. Der Abstand parallel übereinander liegender aromatischer Ringe beträgt aufgrund starker π - π -Stapelung nur etwa 3,4 Å. Dabei wechselwirken sowohl die sechs- als auch fünfgliedrigen Ringe [Ket11]. Die dichte Kristallanordnung erklärt die äußerst schlechte Löslichkeit von Indigo. Aufgrund der intermolekularen Austauschkopplung zeigt Indigo zudem in aggregierter Form die zusätzliche Rotverschiebung des Absorptionsspektrums gegenüber verdünnten Indigolösungen [Ama11].

- Protonentransfer im angeregten Zustand

Nach Photoanregung relaxiert Indigo durch effektive interne Konversion mit einer Ausbeute von $\Phi_{IC} \approx 0,99$ zurück in den Grundzustand [Mel06]. Die ultraschnelle Relaxation wird durch eine Keto-Enol-Tautomerisierung im angeregten Zustand eingeleitet. D.h. entlang der Wasserstoffbrücken des Grundzustands erfolgt im angeregten Zustand ein Protonentransfer vom Stickstoff zur Carbonylgruppe der gegenüberliegenden Molekülhälfte [Mel06]. Beim Übergang vom lokalen Minimum der Keto- in die Enol-Form wird eine Barriere von etwa 0,2 eV überwunden [YSD11]. Aus dem Enol-Minimum besteht kein direkter Übergang zum Grundzustand. Allerdings kann durch planare Moleküldeformation nahezu barrierefrei eine konische Durchschneidung zum Grundzustand erreicht werden [YSD11].ⁱⁱ Während der Relaxation leitet der

ⁱⁱ Interessant ist die Koplanarität während der gesamten Dynamik im angeregten Zustand sowie im Bereich der konischen Durchschneidung. Für die interne Konversion zahlreicher anderer aromatischer sowie heteroaromatischer Systeme, die mittels intramolekularem Protonentransfer im angeregten Zustand zur konischen Durchschneidung geführt werden, ist zusätzlich eine starke Deformation aus der Ebene heraus notwendig.

Gradient der Grundzustandspotentialfläche direkt zurück in die Keto-Form und der Protonenrücktransfer ist innerhalb von 0,5 ps nach Photoanregung abgeschlossen [IYK09].

Aus der beschriebenen Dynamik im angeregten Zustand ergibt sich die Fragestellung, ob es sich um den Übergang eines einzelnen Protons handelt oder einen Doppelprotonentransfer, d.h. den symmetrischen Übergang eines Protons auf beiden Seiten der zentralen Doppelbindung. Bereits in frühen Experimenten an Indigo-ähnlichen Konformeren mit nur einer möglichen Wasserstoffbrücke verdichteten sich Hinweise auf den Einzelprotonentransfer [BPW54, LEK88], gefolgt von einer langjährigen Kontroverse [Mor13, Dit14b]. In aktuellen Untersuchungen ist es anhand transienter Infrarotabsorptionsänderungen gelungen, den ultraschnellen Einzelprotonenübergang für Indigocarmin eindeutig zu zeigen [IYK09, IYK10, Iwa11, CHV12]. Mit einer ausführlichen theoretischen Studie bestätigten Yamazaki *et al.* die Interpretation der experimentellen Ergebnisse zum Einzelprotonentransfer [YSD11].

Eingeleitet durch diesen Übergang des Protons erfolgt die effektive interne Konversion. Aufgrund der Entvölkerung des angeregten Zustands auf der Femtosekundenzeitskala wird mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von $\Phi_{fl} \approx 0,0023$ kaum Fluoreszenz beobachtet [MMM04]. Ebenso werden konkurrierende Prozesse wie *trans* \rightarrow *cis*-Photoisomerisation, Interkombination (ISCⁱⁱⁱ), photochemische Reaktionen sowie langsame destruktive Vorgänge vorab unterbunden [Mel06, YSD11]. Es resultiert die ausbleibende Photolumineszenz und die außergewöhnlich hohe Photostabilität.

Physikalische Eigenschaften des Thioindigos

Das Ersetzen der Aminogruppen des Indigos durch Schwefel ändert die soeben beschriebenen Eigenschaften grundlegend. Einerseits schwächt die geringere Fähigkeit zur Elektronenabgabe die mesomeren Oszillationen des H-Chromophors [TS95, SR97]. Andererseits können aufgrund der fehlenden Protonen am Schwefel (gegenüber den Stickstoffmolekülen) keine intra- bzw. intermolekularen Wasserstoffbrücken gebildet werden. Infolgedessen lässt der modifizierte Farbstoff Thioindigo viele Vorzüge des Indigo für die Anwendung als Farbstoff vermissen.

Im Folgenden werden die gegenüber Indigo veränderten Eigenschaften zusammengefasst und anhand des thioxilierten H-Chromophors erklärt:

- Absorption im grünen Spektralbereich

Als Feststoff liegt Thioindigo in Form von braunroten, metallisch schimmernden Nadeln vor [Wel14]. Gelöst in Chloroform zeigt Thioindigo eine pink-rote Farbe. Die sichtbare Absorptionsbande liegt bei 540 nm und ist gegenüber Indigo deutlich

ⁱⁱⁱ ISC – inter-system crossing.

hypsochrom verschoben. Diese Blauverschiebung ist aufgrund der geringen Eignung des Schwefels als Elektronendonator und der fehlenden Stabilisierung des zentralen H-Chromophors durch Wasserstoffbrückenbindungen zu erklären. Dennoch ist die Absorptionsbande des thioxilierten Grundchromophors^{iv} bei 500 nm deutlich langwelliger als die anderer Farbstoffklassen mit vergleichbar großem konjugierten π -System, wie zu Beginn des Kapitels bereits erwähnt.

Eine Erklärung ist die, auch im Thioindigo stabilisierte, planare Konformation des kreuzkonjugierten Elektronensystems. Anstelle der Wasserstoffbrücken wechselwirken im *trans*-Thioindigo an der Doppelbindung gegenüberstehende Schwefel- und Carbonylgruppen durch attraktive Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Diese elektrostatische Wechselwirkung stabilisiert die koplanare Konfiguration des Moleküls und damit das konjugierte Elektronensystem über beide Molekülhälften [RMW57, LHK66]. Aufgrund der elektronischen Dipole ist das Chromophorsystem im Grundzustand polar. Es wird daher durch elektronenziehende bzw. -schiebende Substitutionen der äußeren Phenylringe deutlich beeinflusst [WB51, KW77]. Die durch geeignete Substitutionen resultierenden Verschiebungen der Partialladungen an Schwefel- und Carbonylgruppen schwächen oder stärken die Fixierung in koplanarer Stellung. Infolge dessen wird das Absorptionsspektrum des *trans*-Isomers für entsprechende Substitutionen hypsochrom bzw. bathochrom verschoben [WB51].

- Isomerisation mit deutlicher Farbänderung

Im Gegensatz zu Indigo photoisomerisiert Thioindigo ungehindert um die zentrale Doppelbindung. Der Übergang von *trans* nach *cis* erfolgt über den elektronisch angeregten Zustand. Die Rückreaktion des weniger stabilen *cis*-Isomers kann thermisch innerhalb des Grundzustands erfolgen. Ursache der höheren Grundzustandsenergie des *cis*-Isomers ist die elektrostatische Abstoßung der sich an der zentralen Doppelbindung gegenüberstehenden gleichartigen Heteroatome [KW77]. Zudem verliert das *cis*-Isomer wegen sterischer Hinderung der beiden Carbonylgruppen die Koplanarität [RMW57]. Beide Effekte führen zu einer deutlich hypsochromen Verschiebung der Absorption des *cis*- gegenüber dem *trans*-Isomer ($\lambda_{\max}^{\text{trans}} = 540 \text{ nm} \rightarrow \lambda_{\max}^{\text{cis}} = 485 \text{ nm}$ [Ros71]) und damit einem deutlichen Farbunterschied. So erscheint das *trans*-Thioindigo in Benzol als pink-rot, während das *cis*-Isomer als orange-gelb wahrgenommen wird [WB51].

Zwar ist für Olefine^v im Allgemeinen eine hypsochrome Verschiebung der Absorption bei *trans* \rightarrow *cis*-Isomerisation bekannt. Die starke spektrale Abweichung der

^{iv} Experimentell untersucht wurde das Rumpfsystem des Thioindigos ohne die äußeren Phenylringe, analog dem Bispyrroleindigo als Grundchromophorsystem des Indigos.

Dieses thioxylierte Grundchromophor absorbiert mit nur 10 der 22 π -Elektronen des Gesamtsystems bereits um 500 nm im blau-grünen Spektralbereich [LHK66].

^v Oberbegriff für Kohlenwasserstoffverbindungen mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung (C=C).

Absorptionsbanden der Thioindigoisomere ist allerdings allein für indigoide Farbstoffe charakteristisch [KW77]. Für Anwendungen als Farbstoff ist die deutliche Farbänderung des Thioindigos ungünstig.

- Fluoreszenz, Triplettzustand und geringe Langzeitphotostabilität

Das *trans*-Isomer zeigt eine intensive Fluoreszenz. Darüber hinaus wird ein Triplettzustand mit einer Lebensdauer von 150 ns beobachtet [MOM84]. Aufgrund der fehlenden Möglichkeit zum Protonentransfer und der damit ausbleibenden schnellen Relaxation besitzt Thioindigo eine geringe Langzeitphotostabilität.

Die neuen Derivate und das Ziel dieser Studie

Thioindigo besitzt mit Schwefel an Stelle der Aminogruppen des Indigos keinen Protonendonator, während mit den Carbonylgruppen weiterhin potente Protonenakzeptoren vorhanden sind. Ansatzpunkt dieser Arbeit ist es, am Thioindigo Hydroxygruppen als Protonendonatoren in Nachbarschaft der Carbonylgruppe an den äußeren Phenylringen, d.h. der 4- bzw. 4'-Position, zu substituieren.^{vi} Im Weiteren soll untersucht werden, ob mittels dieser Substitution ein Protonentransfer im angeregten Zustand induziert werden kann. Hierzu wird DHTI anhand stationärer sowie zeitaufgelöster Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie charakterisiert und hinsichtlich Indigo-ähnlicher photophysikalischer Eigenschaften untersucht. Als Vergleichsmolekül wird Thioindigo mit Methoxysubstitutionen an 4- bzw. 4'-Position (DMTI) charakterisiert. In Analogie zum potentiell auftretenden Protonentransfer in DHTI ist in DMTI nur der Transfer des gesamten Methylkations denkbar. Im Allgemeinen ist dieser Prozess sehr unwahrscheinlich. Damit eignet sich DMTI als negative Kontrolle für Wasserstoffbrücken bzw. Protonentransfer bezogene Eigenschaften des DHTI.

Darüber hinaus wird das Thioindigoderivat untersucht, dessen 4- bzw. 4'-Positionen unterschiedlich substituiert sind, die Hybridstruktur HMTI. Mit einer Methoxy- und einer Hydroxysubstitution besteht HMTI aus der Zusammensetzung jeweils einer Molekülhälfte des DHTI und DMTI. Falls sich das Protonentransferkonzept für DHTI erfolgreich erweist, besteht im HMTI nur die Möglichkeit eines einzelnen Protonenübergangs im angeregten Zustand. Die Charakterisierung des HMTI kann daher Aufschluss geben, ob eventuelle Stabilisierungen an einen einfachen oder doppelten Protonenübergang gekoppelt sind.

^{vi} Für Details bezüglich der Synthese siehe A.1.1 bzw. [Dit14b].

2.2. Untersuchungen an Thioindigo und Derivaten^{vii}

2.2.1. Tageslichtstudie und Langzeitbelichtungsexperiment

Die Synthese der Thioindigoderivate DHTI, HMTI und DMTI (Details siehe A.1.1) sowie alle Langzeitbelichtungsexperimente wurden von Marc Dittmann in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Martin Engelhardt durchgeführt.

Die Ergebnisse der Tageslichtstudie sind in Abb. 2.6 veranschaulicht. In fester Phase sowie in Lösung besitzt DMTI eine leuchtend rote bis pinke Färbung vergleichbar mit dem unsubstituierten Grundkörper TI, während das tiefblaue DHTI bzw. das lila farbene HMTI dem Indigo wesentlich ähnlicher sind. Die Farbstoffe, gelöst in Chloroform, sind in Abb. 2.6a dargestellt. Die leuchtenden Adhäsionsränder der pinken Farbstofflösungen des TI und DMTI sowie der unscharfe Eindruck dieser Lösungen zeugen von starker Fluoreszenz.

Nach 6 Wochen Tageslichteinwirkung (Abb. 2.6b) wird ein weiterer Unterschied der strukturell ähnlichen Thioindigoderivate deutlich. Während TI und DMTI ihre charakteristische Färbung durch die Langzeitbelichtung verloren haben, zeigen die Farbstofflösungen des DHTI sowie des HMTI kaum Farbänderungen. Folglich besitzen letztere eine deutlich höhere Photostabilität.

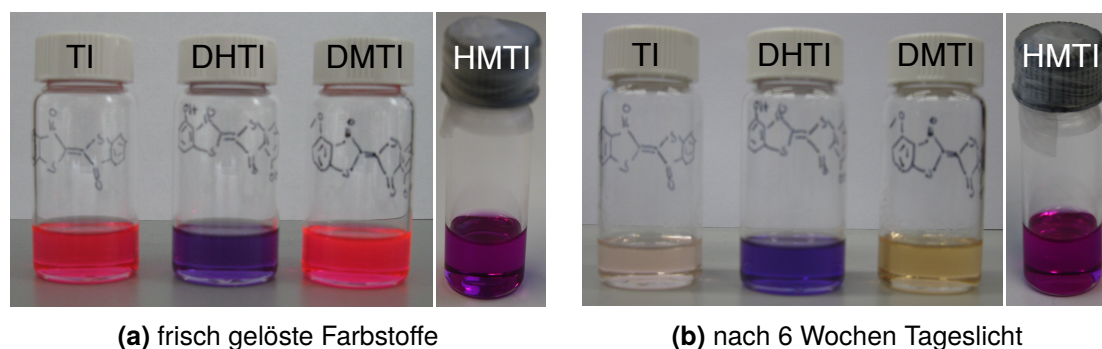


Abbildung 2.6.: Thioindigo und Derivate in Chloroform als frisch angesetzte Farbstofflösung (a) sowie nach 6 Wochen Tageslichteinstrahlung am Fenster (b)

Die Photoisomerisationseigenschaften wurden quantitativ in einem Langzeitbelichtungsexperiment untersucht. Da Thioindigo und seine Derivate als Feststoff ausschließlich in *trans*-Konformation vorliegen, kann bei lichtgeschütztem Lösungsvorgang von einer reinen *trans*-Population in der frischen Farbstofflösung ausgegangen werden. Erfolgt unter Photoanregung eine Isomerisation um die zentrale Doppelbindung zum

^{vii} Teile der folgenden Untersuchungen sind bereits unter [Dit14b] veröffentlicht. Diese werden zur vollständigen Darstellung des Projekts in dieser Dissertation nochmals ausführlich vorgestellt.

metastabilen *cis*-Konformer, stellt sich abhängig von der Temperatur, Belichtungsintensität und Wellenlänge ein Gleichgewichtsverhältnis der beiden Isomere ein. Die Absorption der Farbstofflösung ändert sich dabei vom reinen *trans*-Spektrum zu einer Kombination der Spektren beider Isomere.

Die Lebensdauer des Thioindigo *cis*-Isomers im Grundzustand liegt bei Raumtemperatur im Bereich mehrerer Minuten [CT85]. Für unterschiedliche Lösungsmittel und verschiedene Substitutionen an den äußeren beiden Phenylringen zeigt das *cis*-Isomer verschiedener Thioindigoderivate Grundzustandslebensdauern von mehreren Minuten bis vielen Stunden [CT85, Fuk90, RW95].

Unter der Annahme einer ähnlichen Lebensdauer des *cis*-Isomergrundzustands der in dieser Arbeit untersuchten Thioindigoderivate kann deren *trans* \rightarrow *cis*-Photoisomerisation durch die Messung der Absorptionsspektren direkt vor und nach der Belichtung nachgewiesen werden. In der praktischen Durchführung ergaben sich Verzögerungszeiten von bis zu fünf Minuten zwischen Belichtung und anschließender Absorptionsmessung. Innerhalb dieser Zeitspanne ist bei der typischen Lebensdauer des *cis*-Isomergrundzustands die thermische Rückreaktion noch nicht abgeschlossen und der verbleibende Anteil der *cis*-Population ist im Absorptionsspektrum der Probe nachweisbar. Im Vergleich der Absorptionsspektren sollten daher durch den Photostress induzierte zusätzliche Absorptionsbanden zu beobachten sein, sofern der Farbstoff in diesem Lösungsmittel isomerisiert. Bleiben die Absorptionsspektren im Vergleich vor und nach der Belichtung unverändert, konnte keine *trans* \rightarrow *cis*-Photoisomerisation mit einem entsprechend langlebigen *cis*-Isomer nachgewiesen werden.

Untersucht wurde die Photoisomerisation von Thioindigo und dessen Derivaten DMTI, DHTI, HMTI sowie Indigo in verschiedenen Lösungsmitteln. Für Details zur experimentellen Methode siehe Abschnitt A.1.2. Eine Übersicht der Ergebnisse ist in Tab. 2.1 dargelegt, für den Vergleich der einzelnen Absorptionsspektren siehe Zusatzinformationen zu [Dit14b].

	DMSO	DMF	CHCl ₃	Benzol
Thioindigo	–	–	+	+
4,4'-Dimethoxythioindigo	+	+	–	+
4,4'-Dihydroxythioindigo	–	–	–	–
4-Hydroxy-4'-Methoxythioindigo	–	n.u.	–	n.u.
Indigo	–	–	–	–
+ <i>trans</i> \rightarrow <i>cis</i> -Photoisomerisierung beobachtet				
– keine <i>trans</i> \rightarrow <i>cis</i> -Photoisomerisierung beobachtet				
n.u. nicht untersucht				

Tabelle 2.1.: Ergebnisse der Langzeitbelichtungsexperimente von Indigo und Derivaten in verschiedenen Lösungsmitteln, entnommen [Dit14b].

Für Indigo konnten, übereinstimmend mit der Literatur, in keinem Lösungsmittel Anzeichen für eine *trans* → *cis*-Isomerisation gefunden werden. Für DHTI und HMTI wurde in den untersuchten Lösungsmitteln ebenfalls kein *cis*-Isomer nachgewiesen. TI hingegen zeigte in Chloroform und Benzol die bekannte Photoisomerisationsreaktion, ebenso wie DMTI in DMSO, DMF und Benzol.

Damit zeigt sich anhand der Tageslichtstudie und des Langzeitbelichtungsexperiments eine gewisse Analogie von Thioindigo und DMTI in Farb-, Photostabilitäts- und Isomerisationseigenschaften, während DHTI und HMTI in diesen Eigenschaften Ähnlichkeit mit Indigo aufweisen.

2.2.2. Stationäre Absorptions- und Emissionsmessungen

Die Ergebnisse der stationären Charakterisierung von DHTI, HMTI und DMTI in Chloroform sind in Abb. 2.7 gezeigt. Für Details zur experimentellen Methode siehe Abschnitt A.1.3.

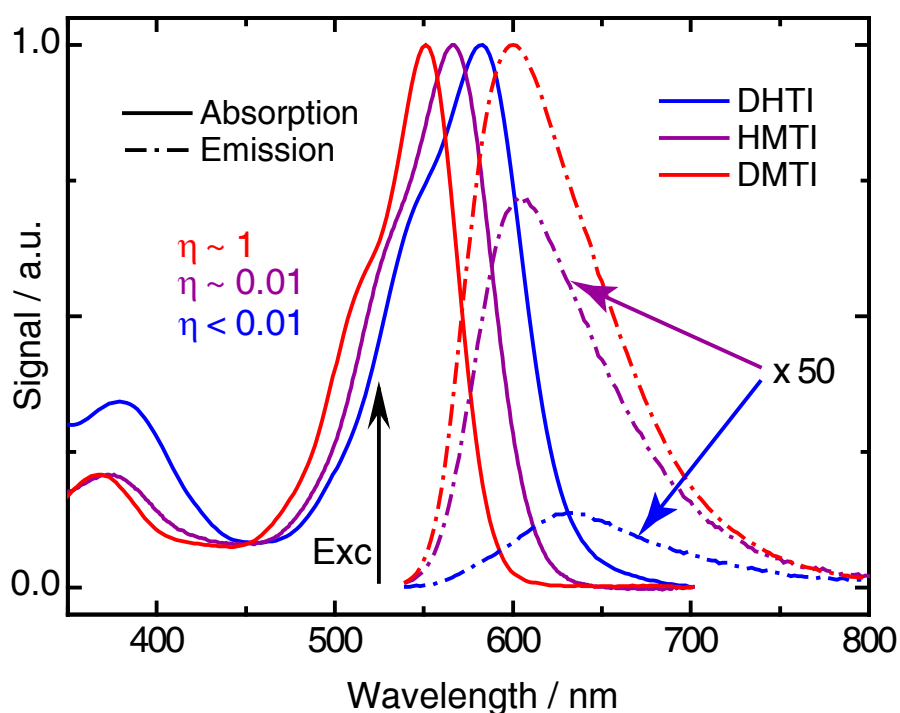


Abbildung 2.7.: Ergebnisse der stationären photospektrometrischen Charakterisierung der Thioindigo-basierten Farbstoffe DHTI, HMTI und DMTI. (Eine schematische Darstellung der Moleküle findet sich in Abschnitt 2.1.3 Abb. 2.5.)

Die Absorptionsspektren (durchgezogene Linien) sind normiert. Für die Emissionsmessungen wurde die optische Dichte der Proben bei der Anregungswellenlänge 525 nm jeweils auf 0,15 angepasst, sodass ein Vergleich der Absolutspektren auf die Quantenausbeute schließen lässt. Die Fluoreszenzspektren (Strich-Punkt) von DHTI (blau) und HMTI (lila) sind bezüglich der Fluoreszenzintensität von DMTI (rot) um einen Faktor 50 überhöht, um diese trotz der geringen Fluoreszenzquantenausbeute sichtbar darzustellen.

Die Absorptionsmaxima von DHTI, HMTI und DMTI finden sich bei 581 nm, 566 nm und 550 nm. Für DHTI und DMTI ergaben sich Extinktionskoeffizienten (in $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) von 10.000 bzw. 25.000 im jeweiligen Absorptionsmaximum [Dit12]. Die absolute Extinktion von HMTI konnte aufgrund der geringen Probenmenge nicht ermittelt werden.

Die Emission von DHTI, HMTI und DMTI in Chloroform ist in Abb. 2.7 als Strich-Punkt-Graph dargestellt. Die entsprechenden Fluoreszenzmaxima liegen bei 630 nm, 608 nm bzw. 600 nm. Damit ergibt sich eine jeweilige Stokesverschiebung als Differenz der Wellenzahlen von Absorptions- und Emissionsmaxima von 1340 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} bzw. 1480 cm^{-1} .

Die beobachteten Fluoreszenzintensitäten der Konformere unterscheiden sich stark. Im Fluoreszenzmaximum zeigt DMTI eine 360 mal stärkere Emission als DHTI, dessen Fluoreszenz für bessere Sichtbarkeit in Abb. 2.7 multipliziert mit einem Faktor 50 dargestellt ist. Aufgrund gleicher optischer Dichte der Farbstofflösungen bei der Anregungswellenlänge 525 nm kann anhand der integrierten Fluoreszenzspektren direkt auf die relativen Fluoreszenzquantenausbeuten geschlossen werden. Der charakteristische Unterschied des Emissionsverhaltens wird anhand der Fluoreszenzquantenausbeuten der Thioindigoderivate besonders deutlich. Während für DMTI ein Wert von nahezu eins bestimmt wurde [Dit12], weisen DHTI und HMTI dazu relative Fluoreszenzquantenausbeuten von $\approx 0,003$ bzw. $\approx 0,01$ auf.

Über die Strickler-Berg-Relation [SB62]

$$\frac{1}{\tau_{\text{rad}}} = k_{\text{rad}} = 2,880 \cdot 10^{-9} \cdot n^2 \int \frac{\epsilon(\nu)}{\nu} d\nu \cdot \frac{\int F(\nu) d\nu}{\int \frac{F(\nu)}{\nu^3} d\nu} \quad (2.1)$$

kann eine Abschätzung der radiativen Lebensdauer vorgenommen werden. Dabei steht n für den Brechungsindex des Lösungsmittels ($n=1,445$ für CHCl_3 bei 25°C [Mar98]), ν für die Wellenzahl in cm^{-1} , ϵ entspricht der Extinktion in $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und F der Fluoreszenzintensität in beliebiger Einheit. Die experimentell zu beobachtende Lebensdauer des strahlenden Zustands kann anhand der Fluoreszenzquantenausbeute mit $\tau_{\text{Fl}} = \eta \cdot \tau_{\text{rad}}$ abgeschätzt werden. Es ergeben sich die in Tab. 2.2 dargestellten Werte. Eine Abschätzung für HMTI war aufgrund unbekannter Extinktionskoeffizienten nicht möglich.

	τ_{rad}	η	τ_{Fl}
DHTI	29 ns	0,003	90 ps
DMTI	13 ns	0,97	12,6 ns

Tabelle 2.2.: Anhand der Strickler-Berg-Relation ermittelte radiative Lebensdauern τ_{rad} von DHTI und DMTI sowie die mit der Fluoreszenzquantenausbeute η abgeschätzten Fluoreszenzlebensdauern τ_{Fl} .

2.2.3. Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen

Zur experimentellen Bestimmung der Lebensdauer des angeregten Zustands der Thioindigoderivate DHTI, HMTI und DMTI wurden zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen mit dem in Kap. 1 beschriebenen Streak-Kamera-System durchgeführt. Für eine detaillierte Aufführung der Messparameter siehe A.1.4.

Als Kontrollexperiment wurde für alle Proben ein stationäres Absorptionsspektrum direkt vor und nach den zeitaufgelösten Fluoreszenzexperimenten aufgenommen. Durch den Vergleich der Spektren konnte eine Degradation der Proben während der Streak-Kamera-Messungen ausgeschlossen werden. Ebenso wurde in Übereinstimmung mit den Langzeitbelichtungsexperimenten keine Isomerisation beobachtet. Alle gefundenen Dynamiken sind somit eindeutig der Propagationen aus dem angeregten *trans*-Zustand der untersuchten Moleküle zuzuordnen.

Die Messdaten wurden durch einen globalen Fit nach dem Levenberg-Marquardt Algorithmus analysiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 2.8 dargestellt und in Tab. 2.3 zusammengefasst. Die Zeitverläufe zeigen die Detektionskanäle mit maximaler Amplitude des Fluoreszenzsignals von DMTI (rot), DHTI (blau) und HMTI (lila). Sie sind jeweils repräsentativ für das gesamte Spektrum.

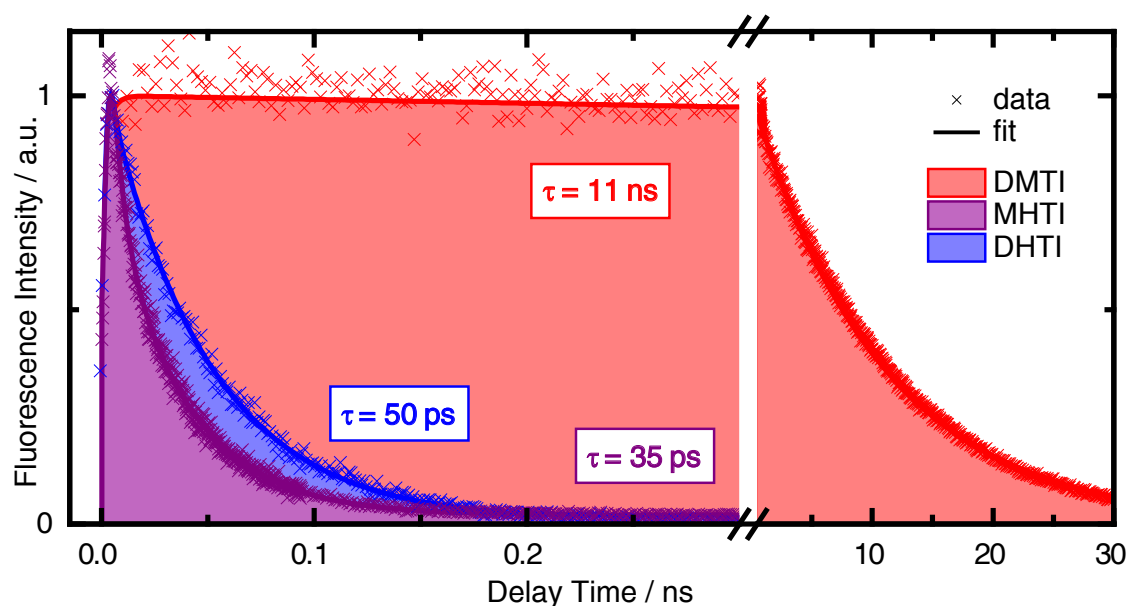


Abbildung 2.8.: Zeitverläufe maximaler Amplitude des Fluoreszenzsignals von DMTI (rot, bei 600 nm), HMTI (lila, bei 621 nm) und DHTI (blau, bei 636 nm) nach Anregung mit einem Ultrakurzzeitimpuls bei 525 nm. Die Daten (Kreuze) wurden entsprechend der normierten Fitverläufe (durchgezogene Linien) skaliert. Die Achsenunterbrechung bei 0,3 ns trennt die beiden linearen Bereiche unterschiedlicher Skalierung der Zeitachse.

Die Analyse des Fluoreszenzverlaufs von DMTI ergab für das 20,1 ns - Messzeitfenster sowie das 32,3 ns - Fenster jeweils einen monoexponentiellen Fluoreszenzzerfall mit identischer Zerfallszeit von 10,9 ns. Im Messzeitfenster von 0,9 ns mit einer effektiven Zeitauflösung von 15 ps wurde keine weitere, kürzere Zeitkonstante gefunden. Allein eine vorgegebene Zerfallszeit von 10,9 ns war in diesem kurzen Messzeitfenster ebenfalls ausreichend, um das Verhalten der experimentellen Daten anzupassen. Das zerfallsassoziierte Spektrum der Anpassungen mit Maximum bei 600 nm stimmt darüber hinaus gut mit dem Fluoreszenzspektrum der stationären Charakterisierung des DMTI überein.

Folglich wurde ein einziger fluoreszierender Zustand des angeregten DMTI gefunden, dessen Lebensdauer von ca. 11 ns in guter Übereinstimmung mit der Strickler-Berg-Abschätzung von $\approx 12,6$ ns ist.

Die zeitaufgelöste Fluoreszenzemission von DHTI zeigt dagegen eine völlig andere Charakteristik. Anhand der globalen Anpassung der 0,91 ns- bzw. 0,48 ns-Messzeitfenster wurde eine um zwei Größenordnungen schnellere Kinetik von 49 ps ermittelt. Eine Kontrollmessung im 20,1 ns - Fenster ergab darüber hinaus eine weitere Zeitkonstante im 10 ns - Bereich mit geringer Amplitude von $\approx 0,3\%$. Das zerfallsassoziierte Spektrum dieser Fluoreszenzkomponente mit dem Emissionsmaximum bei 605 nm ist gegenüber dem Spektrum der 50 ps - Komponente mit Maximum bei 639 nm deutlich blauverschoben. Eine Fluoreszenzkomponente aus dem angeregten Zustand des DHTI im 10 ns - Bereich ist unwahrscheinlich, da mit der Grundzustandsabsorption des DHTI um 581 nm die Möglichkeit thermischer Rückbesetzung des ursprünglich angeregten Zustands und damit Zugang zum um Größenordnungen schnelleren Reaktionspfad gegeben wäre. Offenbar ist die Emission im 10 ns - Bereich mit geringfügiger Amplitude auf angeregte Fremdmoleküle in der Probenlösung zurück zu führen. Aufgrund der verschwindenden Fluoreszenzquantenausbeute des untersuchten Moleküls DHTI können Syntheserückstände in geringer Konzentration derartige Fluoreszenzartefakte hervorrufen.

Daher wird allein der fluoreszierende Zustand mit einer Lebensdauer von ca. 50 ps dem elektronisch angeregten DHTI zugeschrieben. Die gemessene Fluoreszenzlebensdauer für DHTI zeigt ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Strickler-Berg-Abschätzung ($\tau_{\text{fl}} \approx 90$ ps) anhand der stationären Charakterisierung.

In der zeitlichen Abfolge des hier vorgestellten Projekts motivierte dieses konträre Fluoreszenzverhalten der beiden Thioindigoderivate DMTI und DHTI die zusätzliche Untersuchung eines Hybridmoleküls HMTI, welches jeweils eine Hälfte des ungleichen Paares in einem Molekül vereint. Für die schnelle Bereitstellung des nachträglich zu synthetisierenden HMTI wurde aus einem Teil der DMTI - Probenmenge durch unvollständige Hydrolyse eine geringe Menge HMTI gewonnen, siehe A.1.1. Damit konnte für eine Vervollständigung des Projekts eine stationäre Charakterisierung, wie in Abschnitt 2.2.2 dargestellt, sowie zeitaufgelöste Fluoreszenzuntersuchungen durchgeführt werden.

Die zeitaufgelöste Untersuchung des Hybridmoleküls HMTI ergab ein DHTI-ähnliches Fluoreszenzverhalten. So konnte in den kurzen Messzeitfenstern von 0,91 ns und 0,48 ns jeweils eine identische Fluoreszenzlebensdauer von 35 ps mit großer Amplitude identifiziert werden. Aus der stationären Charakterisierung war für HMTI aufgrund ähnlich geringer Fluoreszenzquantenausbeute eine Fluoreszenzlebensdauer in der Größenordnung des DHTI zu erwarten. Der zeitaufgelöst gemessene, um 30 % schnellere Fluoreszenzzerfall (DHTI $\tau_{\text{Fl}} = 50$ ps, HMTI $\tau_{\text{Fl}} = 35$ ps) steht allerdings im Widerspruch zur dreifach höheren Fluoreszenzquantenausbeute von HMTI (DHTI $\eta \approx 0,003$, HMTI $\eta \approx 0,01$) der stationären Untersuchungen.

Diese Unstimmigkeit konnte anhand einer zeitaufgelösten Kontrollmessung im längeren Messzeitfenster von 20,1 ns aufgeklärt werden. Diese ergab für HMTI eine weitere Zeitkonstante im 10 ns-Bereich mit einer relativen Amplitude von ca. 1 %. Aufgrund der um Größenordnungen längeren Fluoreszenzlebensdauer führt diese Komponente trotz geringer relativer Amplitude in der zeitaufgelösten Messung zu einem dominierenden Signal in der stationär gemessenen Fluoreszenzintensität.

Die stationären Fluoreszenzspektren von HMTI und DMTI zeigen starke Ähnlichkeit. Darüber hinaus stimmt das zerfallsassoziierte Spektrum der HMTI-Fluoreszenzkomponente im 10 ns-Bereich mit Maximum bei 600 nm gut mit dem Fluoreszenzspektrum des DMTI überein. Folglich kann die langlebige Fluoreszenzkomponente wahrscheinlich DMTI-Rückständen in der HMTI-Probe aus dem Syntheseverfahren zugeschrieben werden, wie in Tab. 2.3 veranschaulicht.

Damit wurde nur ein fluoreszierender Zustand des elektronisch angeregten HMTI mit einer Lebensdauer von ca. 35 ps gefunden. Eine weitere Aufreinigung der Probe zur Überprüfung dieser Interpretation war wegen der bereits erwähnten geringfügigen Probenmenge des HMTI nicht möglich.

	τ_{Fl}^0	$\lambda_{\text{max}}^{\text{DAS}}$	rel. Ampl.	τ_{Fl}^1	$\lambda_{\text{max}}^{\text{DAS}}$	rel. Ampl.
DHTI	50 ps	639 nm	≈ 100 %	≈ 10 ns	605 nm	$\approx 0,3$ %
HMTI	35 ps	621 nm	≈ 99 %	≈ 10 ns	600 nm	≈ 1 %
DMTI				11 ns	600 nm	≈ 100 %
	τ_{Fl}^0	$\lambda_{\text{max}}^{\text{DAS}}$	rel. Ampl.			

Tabelle 2.3.: Zusammenfassung der Ergebnisse der globalen Datenanpassung der zeitaufgelösten Fluoreszenzexperimente an DHTI, HMTI und DMTI. Angegeben sind die Zerfallszeiten τ_{Fl}^0 der dominierenden Fluoreszenzkomponenten sowie die Wellenlänge $\lambda_{\text{max}}^{\text{DAS}}$ und relative Amplitude des Maximums der zugehörigen zerfallsassoziierten Spektren. Fluoreszenzkomponenten, welche Verunreinigungen bzw. Syntheserückständen in der Probenlösung zugeschrieben werden konnten, sind grau dargestellt.

2.2.4. Transiente Absorptionsmessungen

Die hier vorgestellten Pump-Probe-Absorptionsexperimente, Details siehe A.1.5, wurden von Benjamin März durchgeführt. Sie erlauben es, die Ergebnisse der zeitaufgelösten Fluoreszenzexperimente zu überprüfen und aufgrund höherer Zeitauflösung Dynamiken im Bereich weniger Pikosekunden zu untersuchen. Anhand der Kontrollexperimente, beschrieben in Abschnitt 2.2.3, wurde eine Degradation bzw. Isomerisation der Proben während der zeitaufgelösten Absorptionsmessungen ausgeschlossen.

In Abb. 2.9a sind die Zeitverläufe der Fluoreszenz- und Absorptionsdaten von DMTI (rot) und DHTI (blau) im jeweiligen Maximum des Signals dargestellt. Die Absorptionsdatenpunkte (leere Symbole) zu späten Verzögerungszeiten zeigen einen fließenden Übergang zu den Fluoreszenzdaten (ausgefüllte Symbole) im nachfolgenden Zeitbereich. Zu frühen Verzögerungszeiten nach Photoanregung stimmen die Fluoreszenz- und Absorptionsdaten überein. Aufgrund der geringeren Zeitauflösung im Fluoreszenzexperiment zeigt sich in diesem Zeitbereich allerdings deutlich stärkeres Rauschen als im Absorptionsexperiment. Dieser Effekt ist z.B. zwischen 10 ps und 800 ps im Fluoreszenzsignal von DMTI zu erkennen.^{viii} Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Fluoreszenzdatenpunkte bis ca. 10 ps (DMTI), 3 ps (DHTI) bzw. 1 ps (HMTI) nach Photoanregung nicht dargestellt.

Während mit dem vorliegenden Aufbau zur Messung transienter Absorption schnelle Kinetiken im Bereich von Pikosekunden sehr gut untersucht werden können, war es wegen der maximalen Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probepuls von 3,5 ns nicht möglich, die längste Zeitkonstante der Absorptionsdynamik von DMTI (rot) aus den transienten Absorptionsdaten zu bestimmen. Deshalb wurde unter Annahme der in der zeitaufgelösten Fluoreszenz gefundenen Lebensdauer von 11 ns eine Anpassung der Daten vorgenommen.

Für DHTI (blau) konnten alle Zeitkonstanten der Absorptionsänderung direkt aus den transienten Absorptionsdaten bestimmt werden. Die in Abb. 2.9a überlagert dargestellten Daten und Anpassungsfunktionen der Fluoreszenz- und Absorptionsexperimente zeigen eine sehr gute Übereinstimmung.

Für HMTI (lila) liegen aufgrund einer zu geringen Probenmenge keine transienten Absorptionsmessungen vor. Die in Abb. 2.9a dargestellten Messdaten und deren Anpassung entstammen allein den zeitaufgelösten Fluoreszenzexperimenten.

Die globale Anpassung für DMTI ergab über die Zerfallszeit von 11 ns der Fluoreszenz hinaus eine schwache (ca. 5 % der Maximalamplitude) Absorptionsänderung im Bereich von 8 ps. Diese schnelle Komponente kann einer Relaxation aus dem Franck-Condon-Bereich des angeregten Zustands zugeschrieben werden. Es folgen

^{viii}Das Rauschen des Fluoreszenzsignals ist für HMTI und DHTI weniger stark ausgeprägt, da für diese Derivate kürzere Messzeitfenster mit höherer Zeitauflösung verwendet wurden.

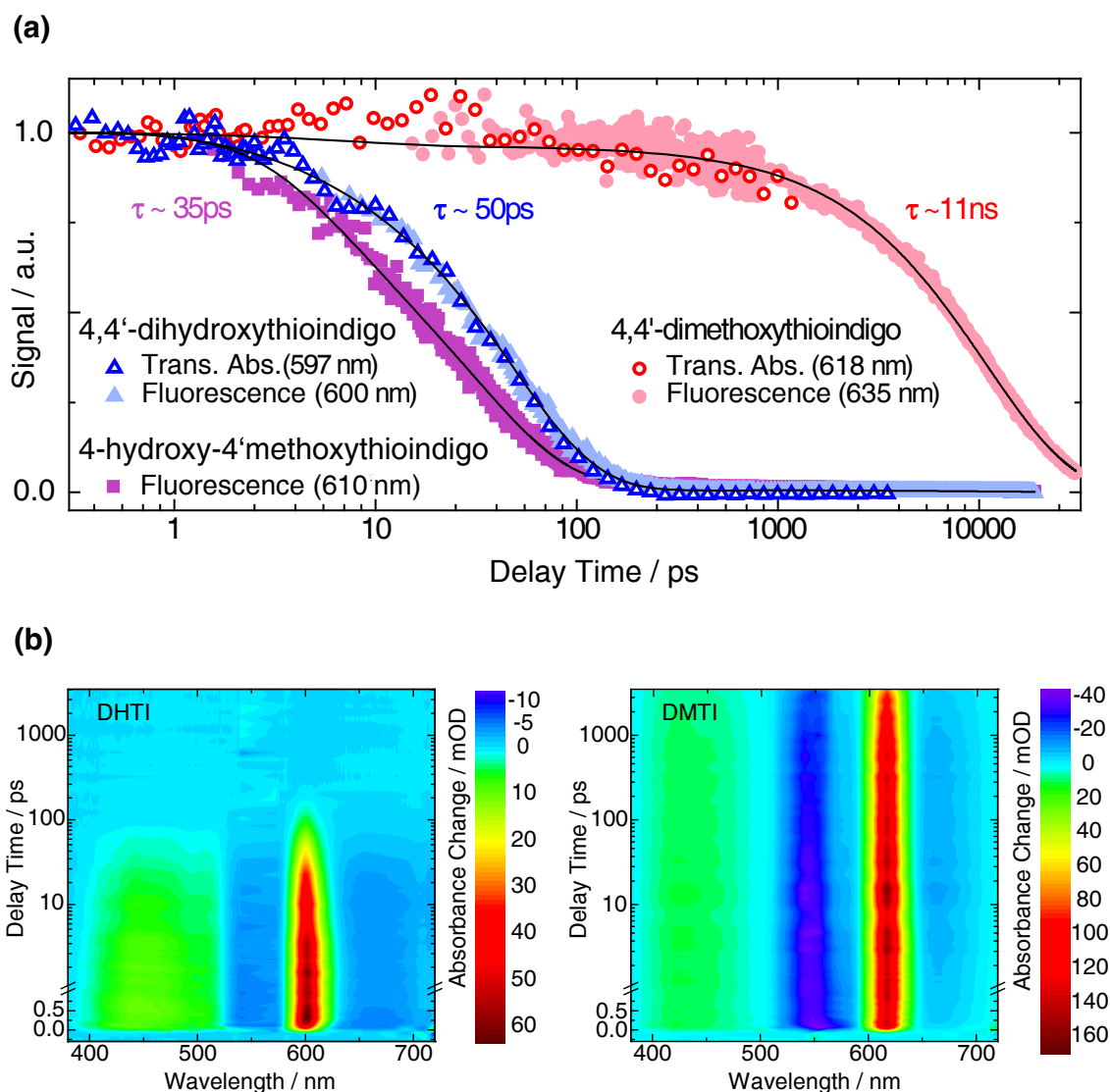


Abbildung 2.9.: Zeitaufgelöste Absorptions- und Fluoreszenzdaten von DHTI, HMTI und DMTI
(a) Transienten der Absorptionsänderung (leere Symbole; blau und rot) im Maximum der induzierten Absorption des angeregten Zustands sowie Transienten der Emission (ausgefüllte Symbole; hellblau, hellrot, lila) im Fluoreszenzmaximum. Die Messdaten der Thioindigoderivate DHTI, HMTI und DMTI werden durch Dreiecke, Quadrate bzw. Kreise wiedergegeben. Die Anpassungen der Absorptions- und Emissionsdaten sind überlagert als schwarze Linien dargestellt.
(b) Farblich skalierte Absorptionsänderung von DHTI (links) und DMTI (rechts), zeitlich und spektral aufgelöst. Nach der Achsenunterbrechung bei 1 ps setzt sich die zuvor lineare Zeitachse mit logarithmischer Skalierung fort.

keine weiteren Bewegungen auf der S_1 -Potentialfläche und die Relaxation in den Grundzustand S_0 erfolgt ausschließlich durch strahlenden Zerfall mit einer Zeitkonstante von 11 ns.

DHTI zeigt auch in den transienten Absorptionsexperimenten eine um ca. zwei Größenordnungen schnellere Kinetik. Die induzierte Absorption des angeregten Zustands zerfällt mit derselben Zeitkonstante von 50 ps, wie aus den zeitaufgelösten Fluoreszenzdaten des DHTI bestimmt. Es bleiben keine Absorptionsänderungen zu langen Verzögerungszeiten bestehen. Zu frühen Zeiten wird eine schnelle Kinetik von ca. 5 ps mit einem hohen Anteil von 50 % der Maximalamplitude der Absorptionsdifferenz beobachtet. Analog zu DMTI kann diese Dynamik einer schnellen Relaxation aus dem Franck-Condon - Bereich zugeschrieben werden.

Trotz der um Größenordnungen verschiedenen Kinetiken der beiden Moleküle zeigen die spektralen Signaturen der Zerfälle eine außerordentliche Ähnlichkeit. Die zeitlich-spektrale Entwicklung der transienten Absorptionsänderung ist in den zweidimensionalen Abbildungen in 2.9b dargestellt. Nahe 600 nm zeigt sich jeweils eine ausgeprägte, spektral scharfe Bande der Absorption des angeregten Zustands sowie eine weniger intensive, breitere um 450 nm. Bei 550 nm zeigt sich das anfängliche Ausbleichen und spätere Erholen der Grundzustandsabsorption. Außerdem ist oberhalb von 650 nm für beide Moleküle stimulierte Emission zu beobachten.

2.2.5. Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Die spektral ähnlichen, transienten Absorptionsänderungen von DMTI und DHTI deuten auf sehr ähnliche Potentialflächen im angeregten Zustand hin. Trotz der Übereinstimmung in den Abständen der Energieniveaus der beobachteten Zustände unterscheiden sich die Kinetiken der beiden Derivate fundamental.

Das zeitaufgelöste Fluoreszenzexperiment zeigt eine viel kürzere Lebensdauer des angeregten Zustands von DHTI, während die stationäre Charakterisierung eine viel geringere Fluoreszenzquantenausbeute des DHTI ergibt. Beides deutet auf einen effektiven, strahlungsfreien Relaxationsmechanismus hin. Die restlose Regeneration der Grundzustandsabsorption mit dem Zerfall des angeregten Zustands zeigt die direkte, vollständige Rückführung des DHTI in den *trans* - Grundzustand. Durch die schnelle Entvölkerung des angeregten Zustands wird nicht nur die Photoisomerisation unterdrückt. Auch die Wahrscheinlichkeit photochemischer Reaktionen wird verringert. Es resultiert eine deutlich verbesserte Langzeitphotostabilität.

Obwohl beide Thioindigoderivate nach einigen Pikosekunden einen vergleichbaren Zustand auf der S_1 -Potentialfläche erreichen, ist der schnelle Relaxationspfad für DMTI nicht zugänglich. Das aus dem Franck-Condon - Bereich relaxierte Interme-

diat des DMTI kann nur durch Fluoreszenzemission zurück in den Grundzustand überführt werden. Mit der Verweildauer im angeregten Zustand erhöht sich die Wahrscheinlichkeit sukzessiver Mehrphotonenabsorption und weiterer zerstörerischer Prozesse auf der Nanosekundenzeitskala.

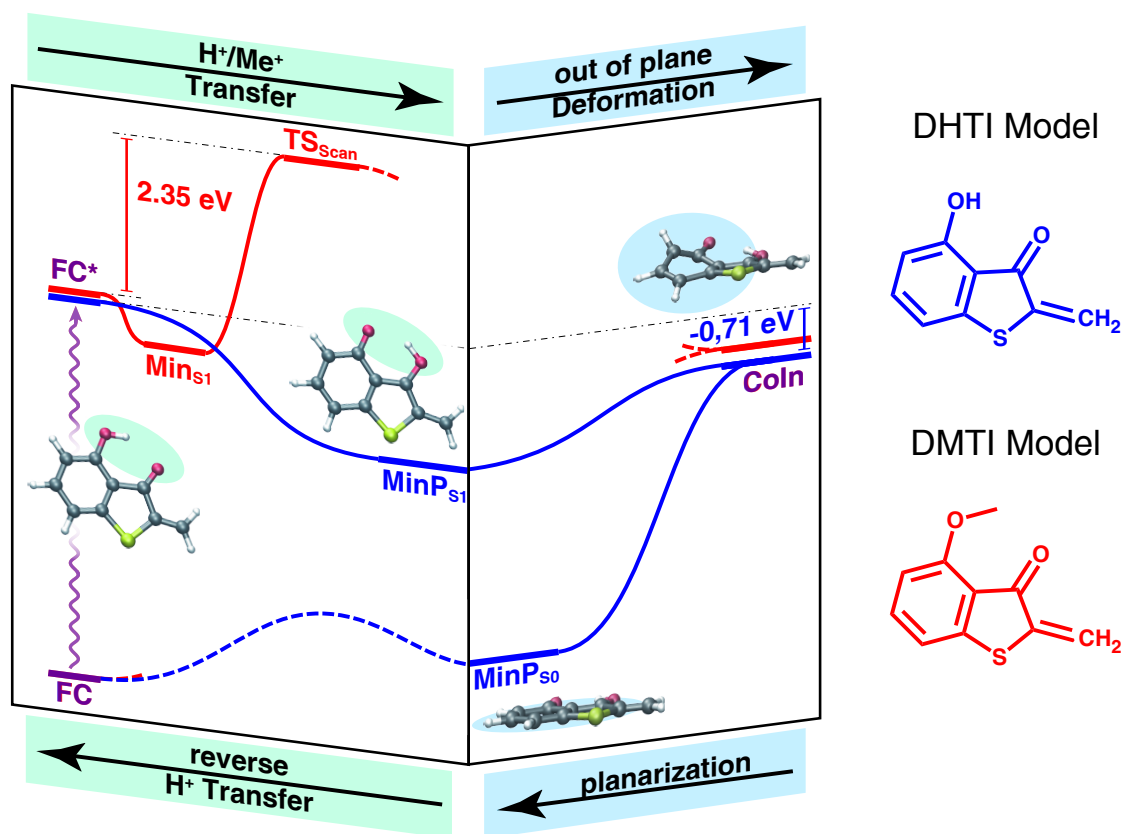
Da sich die untersuchten Moleküle einzig in der Substitution an der 4,4'-Position unterscheiden, ist für DHTI – entsprechend den Erkenntnissen über den Relaxationsmechanismus von Indigo – ein Protonentransfer im angeregten Zustand zu vermuten. Im DHTI kann vom Hydroxysauerstoff des Substituenten ein Protonenübergang zum Carbonylsauerstoff des Grundchromophors erfolgen. Im DMTI hingegen kann der Substituent kein Proton an die Carbonylgruppe des Grundchromophors abgeben und ein Übergang des gesamten Methylokations ist unwahrscheinlich.

Das Hybridmolekül HMTI, bestehend aus der Verbindung einer DMTI- und einer DHTI-Hälfte, ähnelt in der Dynamik stark dem DHTI. Es zeigt eine ähnlich geringe Fluoreszenzquantenausbeute sowie eine schnelle Entvölkerung des strahlenden, ersten angeregten Zustands auf der gleichen Zeitskala. Der Zerfall des HMTI erfolgt sogar geringfügig schneller als bei DHTI. Aus den Beobachtungen an DMTI ist abzuleiten, dass die methylierte Thioindigohälfte nicht zur Einleitung der schnellen, strahlungslosen Relaxation beiträgt. Für den bei DHTI vermuteten Protonentransfer steht im HMTI ein geeignetes Protonendonator/-akzeptor-Paar nur in der hydroxylierten Thioindigohälfte zur Verfügung. Offenbar ist die schnelle Relaxation des HMTI durch einen Einzelprotonentransfer gewährleistet, wie in den theoretischen Studien von Yamazaki *et al.* für Indigo gezeigt [YSD11]. Während im Indigo der Protonentransfer zwischen den beiden Molekülhälften erfolgt, findet dieser in den vorliegenden Thioindigoderivaten DHTI und HMTI innerhalb des starren Ringsystems einer Thioindigohälfte statt und ist zur Einleitung der schnellen, strahlungslosen Relaxation ausreichend.

2.2.6. Quantenchemische Simulation der Thioindigoderivate

Die qualitative Diskussion des Relaxationsmechanismus im vorangegangenen Abschnitt wird in diesem Kapitel durch quantenchemische Untersuchungen der Photophysik überprüft und ergänzt. Für diese Betrachtungen wurde Rotation um die zentrale Doppelbindung vernachlässigt, da keine Isomerisation der Thioindigoderivate in Chloroform auftritt. Unter der Annahme eines Protonentransfers innerhalb einer Thioindigohälfte wurden für die rechnerische Beschreibung vorerst vereinfachte Modellmoleküle, dargestellt in Abb. 2.10b, verwendet. Um die Gültigkeit des gewonnenen Reaktionsmodells für das Gesamtsystem zu überprüfen, wurde für DHTI zusätzlich eine Analyse des vollständigen Moleküls vorgenommen und mit den Daten des Modellsystems verglichen.

Die Rechnungen wurden von Sven Oesterling, Arbeitsgruppe Prof. Regina de Vivie-Riedle, durchgeführt. Für Details zur Methode siehe A.1.6. Die Interpretation der Ergebnisse ist im Reaktionsmodell in Abb. 2.10a schematisch dargestellt.



(a) Reaktionsmodell anhand quantenchemischer Rechnungen.

(b) Modellsysteme.

Abbildung 2.10.: Potentialflächen in Grund- und angeregtem Zustand für die in (b) gezeigten Modellmoleküle für DHTI (blau) und DMTI (rot). Gezeigt sind die kritischen Punkte entlang der Reaktionskoordinaten, dem Methyl- bzw. Kationentransfer sowie der Deformation des Phenylrings aus der Ebene.

Für beide Modellmoleküle wurde eine konische Durchschneidung CoIn gefunden, d.h. eine Annäherung von angeregtem Zustand S₁ und Grundzustand S₀ bis zur Entartung. Wird ein solcher Bereich der Potentialfläche erreicht, erfolgt ein schneller strahlungsloser Übergang. Wie in Abb. 2.10a dargestellt, liegen die konischen Durchschneidungen energetisch jeweils 0,71 eV (DHTI, blau) bzw. 0,60 eV (DMTI, rot) unter dem Franck-Condon - Punkt im angeregten Zustand FC*, dem Startpunkt jeglicher Dynamik nach Photoanregung. Damit wäre ein Erreichen der konischen Durchschneidung prinzipiell für beide Modellmoleküle möglich.

Die Struktur der konischen Durchschneidung des DMTI-Modellmoleküls erfordert allerdings den Übergang des gesamten Methylkations zum Carbonylsauerstoff mit anschließender Deformation des Phenylrings – ein nach allen Erkenntnissen der Chemie äußerst unwahrscheinliches Szenario. Tatsächlich zeigt die Simulation, nach Relaxation aus dem FC* in ein nahe gelegenes Minimum Min_{S_1} , einen steilen Anstieg der Potentialfläche entlang der Methylkationentransferkoordinate, siehe Abb. 2.10a rote Potentialdarstellung. Zur Abschätzung der Mindestenergie für einen solchen Übergang wurde ein relaxierter Scan TS_{scan} vorgenommen. D.h. für alle Positionen des Methylkations zwischen Methyl- bzw. Carbonylsauerstoff wurde die energetisch optimierte Struktur bestimmt, sodass TS_{scan} die Minimalbarriere beschreibt. Auch im theoretisch simulierten Idealfall verhindert eine Barriere TS_{scan} mit einer Höhe von 2,35 eV jeden Zugang zur konischen Durchschneidung, sodass die strahlungslose Relaxation auf diesem Weg unterbunden wird.

Anders stellt sich die Situation für das DHTI-Modellmolekül dar, wie die blaue Potentialdarstellung in Abb. 2.10a zeigt. Die Struktur am Ort der konischen Durchschneidung CoIn fordert einen Protonenübergang vom Hydroxy- zum Carbonylsauerstoff (grün hinterlegt) sowie eine Deformation des Phenylrings aus der Ebene (blau hinterlegt). Diese photochemischen Prozesse sind, entgegen den geforderten strukturellen Änderungen des DMTI-Modellmoleküls im angeregten Zustand zum Erreichen der konischen Durchschneidung, deutlich wahrscheinlicher.

Entlang der beiden Reaktionskoordinaten wurde für das DHTI-Modellmolekül auf der angeregten Potentialfläche ein Minimum MinP_{S_1} gefunden, welches energetisch circa 1 eV unter der konischen Durchschneidung liegt. Die zugehörige Struktur zeigt den abgeschlossenen Protonentransfer bei planarer Molekülkonfiguration und entspricht damit der relaxierten Enolstruktur im angeregten Zustand. Dementsprechend wird dieser intermediäre Zustand vom Franck-Condon-Punkt FC* vorerst nur durch den Protonenübergang vom Hydroxy- zum Carbonylsauerstoff erreicht. Anschließend erfolgt durch Deformation des Phenylringes der thermisch aktivierte Übergang aus dem MinP_{S_1} zum Konversionsbereich CoIn.

Im Grundzustand wurde ebenfalls ein lokales Minimum MinP_{S_0} ermittelt, welches analog zum MinP_{S_1} eine planare Struktur mit am Carbonylsauerstoff lokalisierten Proton aufweist. Daher ist zu vermuten, dass der Gradient der Potentialfläche von der konischen Durchschneidung CoIn im Grundzustand direkt in den intermediären Zustand MinP_{S_0} leitet. Somit erfolgt unmittelbar nach der strahlungslosen ultraschnellen Konversion aus dem angeregten Zustand zum Grundzustand die Planarisierung. Anschließend erfolgt der Übergang zum Franck-Condon-Punkt im Grundzustand FC durch Rücktransfer des Protons über eine Barriere von ungefähr 0,01 eV Höhe.

Die Untersuchungen zum vollständigen DHTI-Molekül stützen diese Ergebnisse, siehe Tab. 2 der Zusatzinformationen zu [Dit14b]. Analog den Zuständen des Modellmoleküls wurde eine konische Durchschneidung sowie die Enol-artigen Zu-

stände MinP_{S_1} und MinP_{S_0} gefunden. Darüber hinaus ergab sich für das DHTI-Gesamtsystem ein weiteres lokales Minimum der angeregten Potentialfläche zwischen dem Franck-Condon-Punkt im angeregten Zustand FC^* und dem Minimum MinP_{S_1} , energetisch circa 0,4 eV unterhalb des FC^* . Die Struktur dieses Zustands entspricht der relaxierten Ketostruktur des DHTI im angeregten Zustand und ähnelt somit der Struktur des DMTI-Modellmoleküls im Zustand Min_{S_1} . Direkt nach Photoanregung durchläuft das DHTI das Keto-Minimum Min_{S_1} und erreicht über eine Barriere von etwa 0,4 eV Höhe das Enol-Minimum MinP_{S_1} , circa 0,9 eV unterhalb des FC^* -Energieniveaus.

Entsprechend den Argumenten von Elsaesser *et al.* für Indigo ist anzunehmen, dass auch für DHTI nur die Ketostruktur zur Fluoreszenz beiträgt [YSD11], da der entsprechende Zustand (Keto) wenig relaxiert sowie elektronisch weitestgehend unverändert gegenüber dem ursprünglich angeregten Zustand FC^* ist. Damit erklärt der gegenüber dem DHTI-Modellsystem zusätzliche Keto-Zustand Min_{S_1} nahe dem FC^* die Beobachtung von Fluoreszenzemission und die beobachtete geringe Stokesverschiebung. Darüber hinaus begründet die Ähnlichkeit dieses Zustand mit dem Min_{S_1} des DMTI-Modells die Ähnlichkeit gemessener, früher Spektren der induzierten Absorption des DMTI und DHTI.

Weiterhin erklärt die Ähnlichkeit des fluoreszierenden Zustands Min_{S_1} zum ursprünglich angeregten Zustand FC^* (sowohl für DHTI als auch für DMTI) die außergewöhnlich gute Übereinstimmung der tatsächlich beobachteten Fluoreszenzlebensdauer (siehe Abb. 2.8) mit der Abschätzung nach Strickler-Berg (Tab. 2.2), da diese gemäß einem zwei-Zustands-Modell identische Übergangswahrscheinlichkeiten für Absorption und Emission zugrunde liegen.

2.2.7. Zusammenfassung des photophysikalischen Reaktionsmodells

Vom relaxierten Grundzustand FC werden DHTI und DMTI durch Absorption in den Franck-Condon - Punkt des ersten angeregten Zustands FC* überführt. Anschließend erfahren beide Moleküle eine geringfügige Umordnung des angeregten elektronischen π - Systems. Diese führt zu einer leichten Stabilisierung (DHTI $\approx 0,4$ eV / DMTI $\approx 0,6$ eV) vom Franck-Condon - Bereich in Richtung der konischen Durchschneidung, wobei sich die Zustände Min_{S_1} beider Moleküle stark ähneln. Das DHTI wird aus dem fluoreszierenden lokalen Minimum weiter in das Minimum MinP_{S_1} geleitet, in welchem das Proton bereits migriert ist und keine weitere Emission erfolgt. Durch Deformation des Phenylringes aus der Ebene wird mit geringer Aktivierungsenergie (≈ 1 eV) die konische Durchschneidung CoIn erreicht. Sobald diese Barriere thermisch überwunden ist, relaxiert DHTI strahlungsfrei. Der Gradient der Potentialfläche im Grundzustand nahe der konischen Durchschneidung leitet direkt zurück in eine planare Struktur, dem lokalen Minimum MinP_{S_0} . Über eine flache Barriere ($\approx 0,01$ eV) im Grundzustand S_0 erreicht DHTI schließlich den Ursprungszustand, den Franck-Condon - Punkt (FC) im Grundzustand.

Während DHTI die Minima Min_{S_1} und MinP_{S_1} auf der S_1 - Potentialfläche zügig durchquert, ist DMTI im lokalen Minimum Min_{S_1} gefangen. Entgegen der Dynamik des DHTI ist der Zugang zur konischen Durchschneidung durch die unüberwindliche Barriere TS_{scan} versperrt.

Der Übergang in den Grundzustand ist nur durch strahlenden Zerfall möglich, wie die Fluoreszenzquantenausbeute von ≈ 1 beweist. Die dementsprechend lange Verweildauer im angeregten Zustand erhöht die Relevanz alternativer Reaktionspfade mit langsameren Dynamiken im Nanosekundenbereich. Dabei auftretende destruktive Reaktionskanäle sowie die wachsende Wahrscheinlichkeit zerstörerischer Mehrphotonenprozesse verringern die Langzeitphotostabilität des DMTI deutlich.

Anhand von DHTI und HMTI konnte gezeigt werden, dass durch Substitution des Thioindigos mit geeigneten Protonendonator/-akzeptor - Paaren die Photostabilität deutlich verbessert werden kann. Die Verweildauer im angeregten Zustand von DHTI/HMTI gegenüber Thioindigo ist um mehr als zwei Größenordnungen reduziert. Gegenüber dem etablierten Relaxationsmechanismus des Indigos mit Protonentransfer über die zentrale Doppelbindung unter Einbezug beider Molekülhälften erfolgt der Protonenübergang in DHTI/HMTI innerhalb des starren Ringsystems einer Molekülhälfte. Weiterhin gelang anhand von HMTI der experimentelle Nachweis der Einleitung der internen Konversion durch einen Einzelprotonentransfer. Im Zusammenspiel dieser beiden erstmals demonstrierten Effekte ergeben sich mögliche Anwendungen im Bereich der Farbstoffphotostabilisierung. Ähnlich dem Konzept der UV - Stabilisatoren [McG97] könnte diese Strategie für Farbstoffe des sichtbaren Spektralbereiches Erfolg versprechen.

2.3. Thioindigo in Säure

Die aussichtsreichen Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen haben eine Erweiterung des Konzepts motiviert, der in diesem Abschnitt nachgegangen werden soll. Die bisherigen Überlegungen betrachteten stets ein sich ergänzendes *Paar* eines Protonendonators bzw. -akzeptors innerhalb des Farbstoffmoleküls. Durch den intramolekularen Protonentransfer zwischen diesen beiden funktionellen Gruppen wird der Zugang zur konischen Durchschneidung eröffnet.

Im Einzelnen betrachtet kann der Übergang ebenso als eine Deprotonierung sowie eine (simultane) Protonierung beschrieben werden. Dies führt zu der Fragestellung, ob einer dieser Prozesse einzeln eine schnelle interne Konversion einzuleiten vermag; D.h. ob allein die Protonierung eines Akzeptors durch extern bereitgestellte Protonen eine konische Durchschneidung erschließen könnte. Beziehungsweise könnte im umgekehrten Fall die Deprotonierung eines einzelnen Donators durch eine stark protonenaffine Umgebung eine schnelle Entvölkerung des elektronisch angeregten Zustands und damit eine Photostabilisierung bewirken.

Die aus den vorangegangenen Untersuchungen verfügbaren Farbstoffe legen eine Untersuchung der Protonierung als Voraussetzung des schnellen Relaxationspfades nahe. Der Thioindigogrunderkörper, wie auch das dimethylierte Derivat besitzen mit der Carbonylgruppe einen geeigneten Protonenakzeptor, welchem kein Protonendonator ergänzend beigeordnet ist. In diesem Abschnitt soll nun der Einfluss von Protonendonator-Gruppen des Lösungsmittels auf die Photostabilität und das Isomerisationsverhalten des gelösten Thioindigos untersucht werden.

Dazu werden im Folgenden die Farbstoffe Thioindigo und 4,4'-Dimethoxythioindigo (DMTI) in verschiedenen sauren Lösungsmittelgemischen charakterisiert. Anhand von Langzeitbelichtungsexperimenten wird das Isomerisationsverhalten in Abhängigkeit vom Lösungsmittel untersucht. Die Auswirkungen der unterschiedlichen Protizität der Lösungsmittel auf das photophysikalische Verhalten des Thioindigos wird anhand stationärer Absorptions- und Emissionsmessungen analysiert. Darüber hinaus wird die Dynamik im angeregten Zustand in verschiedenen Lösungsmitteln mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzmessungen untersucht. Für die Interpretation der experimentellen Ergebnisse werden diese in Relation zu dem in Abschnitt 2.2 neu erarbeiteten, photophysikalischen Reaktionsmodell und der Literatur diskutiert. Daher ist den Ausführungen bzgl. der Experimente eine kurze Aufstellung bekannter, spektroskopischer Eigenschaften des Thioindigos anhand der Literatur vorangestellt.

Spektroskopische Eigenschaften des Thioindigos in Literaturwerten

Das Maximum der Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich des Thioindigo *trans*-Isomers liegt in Benzol bei etwa 540 nm, während das Absorptionsmaximum des *cis*-Isomers im sichtbaren Spektralbereich typischerweise bei 485 nm liegt [RMW57, Ros71, KW77]. Die Grundzustandsabsorption beider Isomere wird in polaren Lösungsmitteln gegenüber unpolaren kaum spektral verschoben (Toluol [BR68], DCM [GH78]). Hingegen zeigt sich in Alkoholen eine deutlich stärkere Stokesverschiebung (größer 2000 cm^{-1}) als in polaren aprotischen Lösungsmitteln [MOM84].

Die Reaktionsquantenausbeute in Benzol für die *trans*→*cis*-Isomerisation wird mit $\eta_{t\rightarrow c} = 0,041$ [WZ73] bzw. 0,11 [KW77, GH78] angegeben. Für die *cis*→*trans*-Photoisomerisation wird der Wert von $\eta_{c\rightarrow t} = 0,45$ [WZ73, KW77, GH78] genannt. Belichtungsexperimente in Benzol und Chloroform zeigen sehr ähnliche Verhältnisse der *trans*/*cis*-Population des stationären Gleichgewichts [WB51], sodass Thioindigo in beiden Lösungsmitteln wahrscheinlich ähnliche Isomerisationsquantenausbeuten besitzt.

Die Fluoreszenzlebensdauer von Thioindigo in Benzol wird zwischen 15 ns und 12,5 ns angegeben [WZ73, KW77, GH78, MOM84]. Untersuchungen in polareren Lösungsmitteln ergaben etwas kürzere Lebensdauern von 11,0 ns in DCM und 7,5 ns in DMF [MOM84].

Die Lebensdauer des Thioindigo *cis*-Isomers im Grundzustand liegt bei Raumtemperatur im Bereich mehrerer Minuten [CT85]. Für unterschiedliche Lösungsmittel und verschiedene Substitutionen an den äußeren beiden Phenylringen zeigt das *cis*-Isomer verschiedener Thioindigoderivate Grundzustandslebensdauern von mehreren Minuten bis vielen Stunden [CT85, Fuk90, RW95].

2.3.1. Langzeitbelichtungsexperimente

Die Langzeitbelichtungsexperimente wurden analog der in Abschnitt A.1.2 dargelegten Vorgehensweise von Marc Dittmann in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Martin Engelhardt durchgeführt. Dabei wurden Teile einer Stammlösung der Farbstoffkonzentration 0,1 mM in Chloroform bzw. Benzol untersucht. Diese wurden jeweils mit 0, 1, 10 bzw. 100 Äquivalenten Essigsäure (AA) bzw. 100 Äquivalenten Trifluoressigsäure (TFA) versetzt. Des Weiteren wurde eine mit Salzsäure angesäuerte Chloroformlösung sowie eine reine Essigsäurelösung untersucht.

Für Säureanteile in Chloroform bzw. Benzol ist kein pH- bzw. pK_S-Wert definiert. Da jedoch der Basenpartner Thioindigo in allen Farbstofflösungen identisch ist, kann davon ausgegangen werden, dass die verwendeten Säuren bei identischer Konzentration sich nach Stärke der Säure wie folgt ordnen: AA < TFA < HCl.

Lösungsmittel	Säurezugabe	Thioindigo	4,4'-Dimethoxythioindigo
CHCl ₃	0 mM AA	+	n.u.
Benzol	0 mM AA	+	n.u.
CHCl ₃	0,1 mM AA	+	n.u.
Benzol	0,1 mM AA	+	n.u.
CHCl ₃	1 mM AA	+	n.u.
Benzol	1 mM AA	+	n.u.
CHCl ₃	10 mM AA	+	n.u.
Benzol	10 mM AA	+	+
CHCl ₃	10 mM TFA	–	n.u.
Benzol	10 mM TFA	–	–
CHCl ₃	HCl angesäuert	–	n.u.
AA	keine Zugabe	–	n.u.

AA	Essigsäure
TFA	Trifluoressigsäure
+	<i>trans</i> → <i>cis</i> Photoisomerisierung beobachtet
–	keine <i>trans</i> → <i>cis</i> Photoisomerisierung beobachtet
n.u.	nicht untersucht

Tabelle 2.4.: Untersuchung des Isomerisationsverhaltens von Thioindigo und 4,4'-Dimethoxythioindigo jeweils in Chloroform und Benzol unter Säurezugabe. Angaben teilweise den Zusatzinformationen zu [Dit14b] entnommen.

Die Farbstoffkonzentration in allen Chloroform- und Benzolstammlösungen entsprach 0,1 mM vor der Säurezugabe in den jeweils angegebenen Konzentrationen. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Salzsäure in Chloroform wurde die Stammlösung mit 25%iger HCl-Lösung überschichtet und durch wiederholtes Schütteln angesäuert. Für die direkt im Anschluss durchgeführten Belichtungsexperimente wurde die angesäuerte Chloroformphase abgeschieden.

Die Ergebnisse der Langzeitbelichtungsexperimente sind in Tab. 2.4 dargestellt. Wie in Kapitel 2.2.1 bereits gezeigt, isomerisiert der Thioindigogrundkörper sowohl in Chloroform als auch in Benzol. Auch nach der Zugabe von 0,1 mM (1 Äquivalent) Essigsäure wurde weiterhin *trans* → *cis* Photoisomerisierung beobachtet. Diese konnte auch durch sukzessive Erhöhung der Essigsäurekonzentration auf maximal 10 mM (100 Äquivalente) nicht unterbunden werden.

Die Zugabe von 10 mM (100 Äquivalente) Trifluoressigsäure hingegen reduzierte die Photoisomerisation von Thioindigo in beiden Lösungsmitteln (Benzol und Chloroform) unter die Beobachtungsgrenze. Gleichermaßen wurde die Isomerisation in mittels Salzsäure angesäuerter Chloroformlösung sowie in reiner Essigsäure unterdrückt.

Für DMTI konnte aufgrund der geringen verfügbaren Probenmenge nur ein Versuch in Benzol mit 100 Äquivalenten Essigsäure bzw. Trifluoressigsäure vorgenommen werden. Analog zu Thioindigo wurde unter Zugabe von Essigsäure weiterhin Isomerisation beobachtet, nicht jedoch beim Versatz mit Trifluoressigsäure. Diese zwei stichprobenartigen Vergleichspunkte des Photoisomerisationsexperiments sind ein Indiz für ein dem Thioindigo vergleichbares Verhalten von DMTI.

Anhand der Langzeitbelichtungsexperimente lässt sich beobachten, dass der Säuregrad der Lösung das Isomerisationsverhalten beeinflusst. Zugaben geringer Mengen Essigsäure waren für eine vollständige Unterdrückung nicht ausreichend. Durch Zugabe der stärkeren Trifluoressigsäure sowie durch Ansäuerung mit der wesentlich stärkeren Salzsäure konnte die Photoisomerisation von Thioindigo in Chloroform unterbunden werden. Der gleiche Effekt in reiner Essigsäure bestätigte das Potential dieser schwachen Säure, in hohen Konzentrationen ebenfalls die Photoisomerisation zu verhindern.

2.3.2. Stationäre Absorptions- und Emissionsmessungen

Mit der nachfolgenden stationären Charakterisierung (Methode siehe A.1.3) wurde der Einfluss protischer Lösungsmittelanteile auf die spektralen Eigenschaften der Thioindigofarbstofflösung quantitativ untersucht.

In Analogie zum Langzeitbelichtungsexperiment wurde Thioindigo in Chloroform sowie in Chloroform unter Zugabe von 100 Äquivalenten Essigsäure bzw. Trifluoressigsäure photospektrometrisch analysiert.^{ix} Darüber hinaus wurde Thioindigo in reiner Essigsäure CH₃COOH (AA) sowie monodeuterierter Essigsäure CH₃COOD (dAA) analysiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 2.11 dargestellt.

^{ix} Für die Absorptions- und Fluoreszenzmessungen war eine gegenüber den Langzeitbelichtungsexperimenten höhere Farbstoffkonzentration von 0,23 mM erforderlich. Entsprechend wurde eine höhere Säurekonzentrationen von jeweils 23 mM verwendet. Für das Vorgehen zur Präparation der Farbstofflösungen siehe A.1.7.

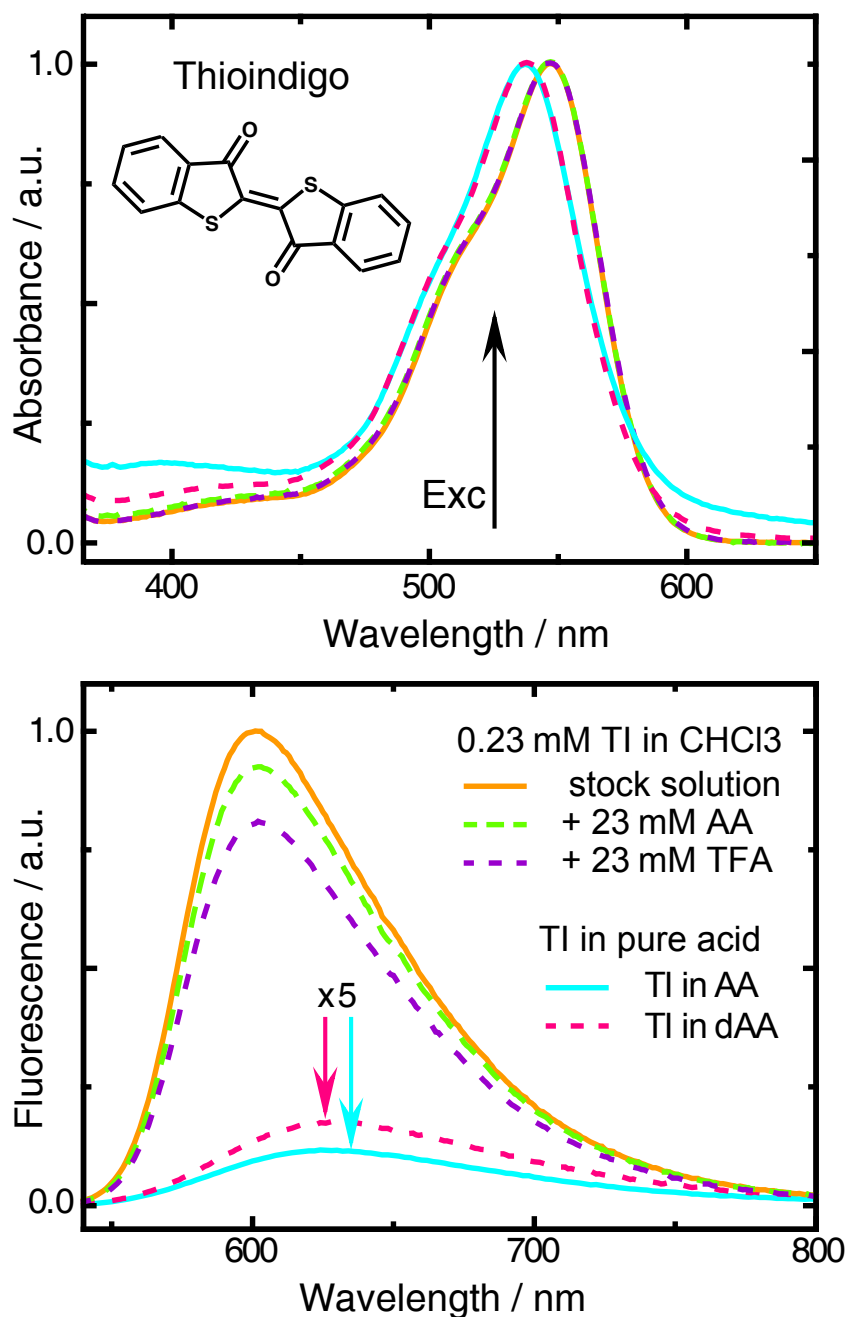


Abbildung 2.11.: Ergebnisse der stationären Charakterisierung von Thioindigo in Chloroform (orange) und Chloroform unter Zugabe von 100 Äquivalenten Essigsäure (grün gestrichelt) sowie Trifluoressigsäure (violett gestrichelt). Des Weiteren Thioindigo in reiner Essigsäure (blau) und reiner, monodeuterierter Essigsäure (pink gestrichelt).

Die Absorptionsspektren (oben) sind normiert. Für die Emissionsmessungen (unten) wurde die optische Dichte der Proben in Chloroform bei der Anregungswellenlänge 525 nm jeweils auf 0,18 angepasst, sodass ein Vergleich der Absolutspektren auf die Quantenausbeute schließen lässt. Die Fluoreszenzspektren von Thioindigo in reiner Säure wurden wegen der abweichenden optischen Dichte von 0,12 mit einem Faktor 1,5 skaliert. Darüber hinaus sind sie bezüglich der Fluoreszenzintensitäten der Chloroformlösungen um einen Faktor 5 überhöht dargestellt, um die Fluoreszenzspektren in reiner Säure trotz der geringen Fluoreszenzquantenausbeute sichtbar darzustellen.

Das Absorptionsmaximum von Thioindigo in Chloroform im sichtbaren Spektralbereich liegt bei 547 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $12,300 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [Dit12]. Das Maximum der Fluoreszenzemission nach Photoanregung bei 525 nm von Thioindigo in Chloroform liegt bei 602 nm. Damit ergibt sich eine Stokesverschiebung, Differenz der Wellenzahlen von Absorptions- und Emissionsmaximum, von 1640 cm^{-1} . Die Fluoreszenzquantenausbeute von Thioindigo in Chloroform wurde auf $\eta = 0,7$ [Dit12] bestimmt.

Die Absorptionsspektren der Thioindigostammlösung in Chloroform und der mit Säure versetzten Farbstofflösung unterscheiden sich weder in der spektralen Ausprägung noch bezüglich der Intensität. Dementsprechend wiesen alle drei Proben (CHCl_3 , $\text{CHCl}_3 + \text{AA}$, $\text{CHCl}_3 + \text{TFA}$) bei der Anregungswellenlänge 525 nm eine übereinstimmende optische Dichte von 0,18 auf. Die Fluoreszenzintensität hingegen wird unter Zugabe von 100 Äquivalenten Essigsäure im Emissionsmaximum auf 93 % bzw. 81 % für 100 Äquivalente Trifluoressigsäure reduziert. Während dieser Fluoreszenzlöschung bleibt die spektrale Charakteristik identisch. Folglich lässt die sinkende Fluoreszenzintensität auf eine abnehmende Fluoreszenzquantenausbeute mit zunehmendem Säuregrad des Lösungsmittels schließen.

In reiner Säure ist eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums von Thioindigo um 340 cm^{-1} zu beobachten. Die Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich von Thioindigo in Essigsäure bzw. in monodeuterierter Essigsäure sind deckungsgleich mit Absorptionsmaximum bei 537 nm. Gegenüber den Chloroformbasierten Farbstofflösungen erscheint ein stärkerer Streulichtuntergrund. Dies ist auf die schlechtere Löslichkeit von Thioindigo in Essigsäure zurückzuführen. Die höhere Konzentration der Inhomogenitäten führt zu einem stärkeren Streuverhalten.

Das Fluoreszenzspektrum von Thioindigo zeigt sich in reiner Säure gegenüber den Farbstofflösungen in Chloroform bathochrom verschoben. Das Emissionsmaximum in reiner Essigsäure liegt bei 625 nm mit einer Stokesverschiebung von 2600 cm^{-1} . In monodeuterierter Essigsäure liegt das Fluoreszenzmaximum bei 628 nm mit einer Stokesverschiebung von 2660 cm^{-1} . Zudem zeigen sich beide Fluoreszenzbanden (TI in AA/dAA) jeweils verbreitert gegenüber der Fluoreszenzbande der Chloroformbasierten Farbstofflösungen.

Die Fluoreszenzintensität ist gegenüber der Thioindigolösung in Chloroform stark reduziert. In reiner Essigsäure zeigt sich eine Reduktion der Gesamtphotonenzahl auf 3,8 % gegenüber der Fluoreszenzbande von Thioindigo in reinem Chloroform. Aus diesem Verhältnis der Fluoreszenzintensität lässt nach [Lak10] über die Beziehung

$$\eta = \eta_{\text{R}} \cdot \frac{\int F(\nu) d\nu}{\int F_{\text{R}}(\nu) d\nu} \cdot \frac{\text{OD}_{\text{R}}(\lambda_{\text{Exc}})}{\text{OD}(\lambda_{\text{Exc}})} \cdot \frac{n^2}{n_{\text{R}}^2} \quad (2.2)$$

die Fluoreszenzquantenausbeute von Thioindigo in reiner Essigsäure von $\eta_{\text{AA}} = 0,024$ abschätzen. Dabei wurde als Referenz die Fluoreszenzquantenausbeute von Thioin-

digo in Chloroform $\eta_R = 0,7$ [Dit12] sowie die Brechungsindizes von Chloroform $n_R = 1,44$ sowie $n = 1,371$ für reine bzw. monodeuterierte Essigsäure verwendet (jeweils 25 °C [Mar98]). $OD_{[R]}(\lambda_{Exc})$ bezeichnet die optischen Dichten der Farbstofflösungen bei der Anregungswellenlänge λ_{Exc} . $F_{[R]}(\nu)$ entspricht der Amplitude des Fluoreszenzspektrums bei der Wellenzahl ν .

In monodeuterierter Essigsäure zeigt sich eine Verminderung der Fluoreszenzintensität gleicher Größenordnung. Die Fluoreszenzintensität wird auf 5,6 % gegenüber der reinen Chloroformlösung reduziert. Mit der entsprechenden Fluoreszenzquantenausbeute von 0,035 wird die Fluoreszenz in monodeuterierter Essigsäure etwas weniger gut unterdrückt als in reiner Essigsäure.

Eine Übersicht der Fluoreszenzquantenausbeute aller untersuchten Thioindigolösungen ist in Tab. 2.5 gegeben. Die stationäre Charakterisierung von Thioindigo in Chloroform und unter Zugabe von 100 Äquivalenten Essigsäure bzw. Trifluoressigsäure zeigt eine deutliche Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität vom Säuregrad der Farbstofflösung. Je höher die Acidität des Lösungsmittelgemischs, desto stärker wird die Fluoreszenz gelöscht. Die Ergebnisse der stationären Analyse von Thioindigo in reiner Essigsäure folgen ebenfalls diesem Zusammenhang.

Im direkten Vergleich des Verhaltens von Thioindigo in monodeuterierter Essigsäure bzw. reiner Essigsäure zeigt sich ein Rückgang der Fluoreszenzauslöschung um etwa einen Faktor 1,5.

Thioindigo in	η	=	$\eta_R \cdot \int F / \int F_R \cdot n^2 / n_R^2$	τ_{rad}	τ_{Fl}
CHCl ₃	0,7		0,7	26 ns	≈18 ns
CHCl ₃ + AA	0,65		0,7 · 0,93	26 ns	≈17 ns
CHCl ₃ + TFA	0,57		0,7 · 0,81	26 ns	≈15 ns
AA	0,024		0,7 · 0,038 · 0,900	31 ns	≈700 ps
dAA	0,035		0,7 · 0,056 · 0,900	30 ns	≈1 ns

Tabelle 2.5.: Ergebnisse der Abschätzungen der Fluoreszenzquantenausbeuten η , der radiativen Lebensdauern τ_{rad} sowie der Fluoreszenzlebensdauern τ_{Fl} für die stationär charakterisierten Thioindigofarbstofflösungen in Chloroform und unter Zugabe von 100 Äquivalenten Essigsäure bzw. Trifluoressigsäure sowie in reiner bzw. reiner monodeuterierter Essigsäure.

Die Fluoreszenzquantenausbeuten η wurden entsprechend der Relation 2.2 abgeschätzt. Aus dem Produkt der Fluoreszenzquantenausbeuten mit der radiativen Lebensdauer τ_{rad} , ermittelt anhand der Strickler-Berg-Relation 2.1, ergibt sich die zu erwartende Fluoreszenzlebensdauer τ_{Fl} .

Aus den stationären Daten lässt sich eine Abschätzung der Lebensdauer des strahlenden Zustands ableiten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.5 angegeben. Mit Gleichung 2.1 des Abschnitts 2.2.2 wurden die radiativen Lebensdauern τ_{rad} , Tab. 2.5, ermittelt und durch Multiplikation mit den entsprechenden Fluoreszenzquantenausbeuten η die Fluoreszenzlebensdauern τ_{Fl} errechnet. Dabei wurden für die Chloroform-basierten Farbstofflösungen ein Brechungsindex von $n = 1,445$, bzw. für reine sowie monodeuterierte Essigsäure der Brechungsindex $n = 1,371$ (jeweils bei 25 °C) verwendet [Mar98]. Für die Strickler-Berg-Abschätzungen in reiner Säure wurden die Extinktionskoeffizienten von Thioindigo in Chloroform verwendet.

Die radiative Lebensdauer von Thioindigo in reinem Chloroform und unter Zugabe von 100 Äquivalenten Säure ist identisch. Dies erklärt sich aus Formel 2.1, welche das Integral des gewichteten Absorptionsspektrums, in der Fluoreszenz allerdings nur die mittlere Fluoreszenzwellenlänge, einbezieht. Da das Fluoreszenzspektrum von Thioindigo in Chloroform unter Säurezugabe erhalten bleibt und die Absorption identisch ist, bleibt die radiative Lebensdauer τ_{rad} unverändert. Die Entvölkerung des angeregten Zustands über nicht-radiative Prozesse, wie Quenchen, wird durch die Fluoreszenzquantenausbeute η wiedergegeben. Unter Säurezugabe sinkt die Fluoreszenzquantenausbeute der Thioindigofarbstofflösung und damit die zu erwartende Fluoreszenzlebensdauer τ_{Fl} . Damit sind anhand der Abschätzung Lebensdauern im Bereich von 10 bis 20 Nanosekunden für die zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen von Thioindigo in Chloroform zu erwarten, wobei die Zugabe der Säuren diese um wenige Nanosekunden verringert. Für das in reiner Säure gelöste Thioindigo ergibt die Abschätzung eine wesentlich kürzere Lebensdauer von einigen 100 Pikosekunden aufgrund der stark ausgelöschten Fluoreszenzintensität.

2.3.3. Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen

Die Fluoreszenz aller im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Proben wird im Folgenden zeitaufgelöst untersucht.

Wegen der in Abschnitt 2.3.1 gezeigten Photoisomerisation von Thioindigo in Chloroform und unter Zugabe von 100 Äquivalenten Essigsäure wurden Bedingungen geringfügiger Belichtung gewählt, um eine Verfälschung der Messergebnisse durch eine teilweise isomerisierte Probe zu vermeiden. Dazu wurden für die zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen an Thioindigo in Chloroform bzw. unter Säurezugabe jeweils 50 ml Farbstofflösung (0,23 mM, zirkular gepumpt) mit Femtosekundenimpulsen bei 525 nm und 50 nJ Anregungsenergie untersucht. Die Gesamtzahl der Streak-Bilder, aufgenommen in den verschiedenen Zeitfenstern, belief sich auf 450 000 bis 550 000. Mit einer Ausleserate von ca. 143 Hz der CCD-Kamera und einer Repetitionsrate der Anregungsimpulse von 1 kHz wurden die Proben somit etwa $3,5 \cdot 10^6$ bis $4,3 \cdot 10^6$ Laserschüssen ausgesetzt. Darüber hinaus wurde eine zusätzliche Belichtungszeit von etwa 5 Minuten eingerechnet, um evtl. Verzögerungszeiten während der Experimente zu berücksichtigen, in denen die Probe zusätzlich der Laseranregung ausgesetzt war (beispielweise Nachjustage, Anpassung der Einstellungen). Die entsprechenden Abschätzungen der über den gesamten Messzeitraum akkumulierten Belichtungsenergie bzw. der Anzahl der absorbierten Photonen für die verschiedenen Proben ist in Tab. 2.6 aufgeführt.

Demnach wurden in den kritischen Proben stets weniger als 2 % aller gelösten Farbstoffmoleküle angeregt, sodass die relative Belichtung der Probe gering war. Darüber hinaus zeigte die stationäre Kontrollmessung (Details siehe Abschnitt 2.2.3) vor und nach dem zeitaufgelösten Fluoreszenzexperiment keine Abweichung der Absorptionsspektren. Es ist somit davon auszugehen, dass keine Anreicherung des *cis*-Isomers stattgefunden hat und die beobachteten Dynamiken im angeregten Zustand ausschließlich *trans*-Thioindigo zuzuordnen sind.

Thioindigo in	Anzahl der Laserimpulse	akkumulierte Energie	absorbierte Photonen	Fraktion anger. Mol.
CHCl ₃	$\approx 3,5 \cdot 10^6$	≈ 175 mJ	$\approx 8 \cdot 10^{16}$	$< 1/100$
CHCl ₃ + AA	$\approx 4,2 \cdot 10^6$	≈ 210 mJ	$\approx 1 \cdot 10^{17}$	$< 2/100$
CHCl ₃ + TFA	$\approx 4,2 \cdot 10^6$	≈ 210 mJ	$\approx 1 \cdot 10^{17}$	$< 2/100$

Tabelle 2.6.: Abschätzung des Verhältnisses während der Streak-Kamera - Messungen angeregter Thioindigomoleküle gegenüber der Gesamtanzahl gelöster Thioindigomoleküle (Fraktion anger. Mol.) der jeweiligen Probenlösung für Thioindigo in Chloroform und in Chloroform unter Zugabe von 100 Äquivalenten Essigsäure, bzw. Trifluoressigsäure.

Für die zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen in reiner Säure war aufgrund fehlender *trans* \rightarrow *cis* Photoisomerisierung eine geringere, zirkular gepumpte Probenmenge

ausreichend. Es wurde Farbstofflösung von etwa 25 ml Essigsäure sowie 5 ml monodeuterierter Essigsäure verwendet (Details bzgl. der Probenlösungen siehe A.1.7). Als Kontrollexperiment wurde die stationäre Absorptionsvergleichsmessung durchgeführt. In monodeuterierter Essigsäure wurde eine Abnahme der optischen Dichte der Farbstofflösung um etwa 20 % während der zeitaufgelösten Fluoreszenzmessung festgestellt. Das Absorptionsspektrum zeigte sich jedoch unverändert. Dieser Effekt lässt sich wahrscheinlich auf die schlechte Löslichkeit von Thioindigo in Säure zurückführen. Daher werden die Ergebnisse der zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen dem angeregten Zustand von *trans*-Thioindigo zugeschrieben.

Für die Auswertung der multiexponentiellen Fluoreszenzzerfälle wurde mittels einer iterativen Analyse ein globaler Anpassung nach einem Levenberg-Marquardt Algorithmus vorgenommen. Für Details zum iterativen Auswertungsvorgehen siehe A.1.8. Die Ergebnisse sind in Tab. 2.8 zusammengefasst.

Thioindigo in	τ_1	rel. Ampl.	λ_{Max}	τ_2	rel. Ampl.	λ_{Max}
CHCl ₃	≈ 100 ps	30 %	600 nm	≈ 11 ns	70 %	600 nm
CHCl ₃ + AA	≈ 100 ps	30 %	600 nm	≈ 10 ns	70 %	600 nm
CHCl ₃ + TFA	≈ 100 ps	30 %	600 nm	≈ 9 ns	70 %	600 nm
AA	≈ 50 ps	60 %	587 nm	≈ 300 ps	40 %	625 nm
dAA	≈ 50 ps	70 %	587 nm	≈ 450 ps	30 %	625 nm

Tabelle 2.7.: Ergebnisse der zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen von Thioindigo in Chloroform und unter Zugabe von 100 Äquivalenten Essig- bzw. Trifluoressigsäure sowie in reiner bzw. reiner monodeuterierter Essigsäure. Es wurden jeweils zwei Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 gefunden. Zu den Zerfallszeiten sind jeweils die relative Fluoreszenzamplitude (rel. Ampl.) sowie das Maximum der zerfallsassoziierten Spektren (λ_{Max}) angegeben. In reiner Säure entspricht das zerfallsassoziierte Spektrum der 50 ps - Zeitkonstante einer spektralen Verschiebung der Fluoreszenzemission. Die entsprechenden Werte sind grau dargestellt.

Der Fluoreszenzverlauf von Thioindigo in Chloroform ergab einen biexponentiellen Zerfall. Die optimale Lösung der iterativen Auswertung ergab Zeitkonstanten von 11,2 ns und 94 ps mit übereinstimmenden Zerfallsspektren (Maxima jeweils bei 600 nm). Die relativen Amplituden im Emissionsmaximum verteilten sich zu etwa 70 % auf die lange und zu 30 % auf die kurze Zeitkonstante.

Die Zugabe von jeweils 100 Äquivalenten Essig- bzw. Trifluoressigsäure zur 0,23 mM Thioindigolösung in Chloroform ergab Änderungen der Zeitkonstante im 10 ns-Bereich, während die Zeitkonstante im 100 ps-Bereich unverändert blieb. Die iterativ ermittelten Zerfallszeiten beliefen sich auf 10,2 ns und 91 ps (CHCl₃ + AA) bzw. 9,0 ns und 93 ps (CHCl₃ + TFA).

Es wurde keine Änderung der zerfallsassoziierten Spektren von Thioindigo in Chloroform durch Zugabe von 100 Äquivalenten Essig- bzw. Trifluoressigsäure beobachtet. D.h. auch unter Säurezugabe gleichen sich die Zerfallsspektren der Zeitkonstanten im 10 ns- bzw. 100 ps-Bereich mit jeweiligem Maximum bei 600 nm, wobei die in reinem Chloroform beobachtete Verteilung der relativen Amplituden im Verhältnis 70 % zu 30 % ebenfalls erhalten bleibt.

Die Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer im Nanosekundenbereich stimmt sehr gut mit der Abschätzung nach dem Strickler-Berg-Verfahren überein. Wie anhand der stationären Daten erwartet, verkürzt sich die Lebensdauer im angeregten Zustand mit höherem Säuregrad der Farbstofflösung.

Stellvertretend für die sehr ähnliche Dynamik des angeregten Zustands von Thioindigo in Chloroform und unter Säurezugabe ist in Abb. 2.12a der Fluoreszenzzerfall von Thioindigo mit 100 Äquivalenten Essigsäure gezeigt. In der zeitlich und spektral aufgelösten Intensitätsverteilung über die ersten 400 ps nach Photoanregung ist zu erkennen, dass der schnelle Fluoreszenzzerfall im Bereich von ≈ 100 ps der langsamen Dynamik im 10 ns-Bereich spektral direkt überlagert ist.^x

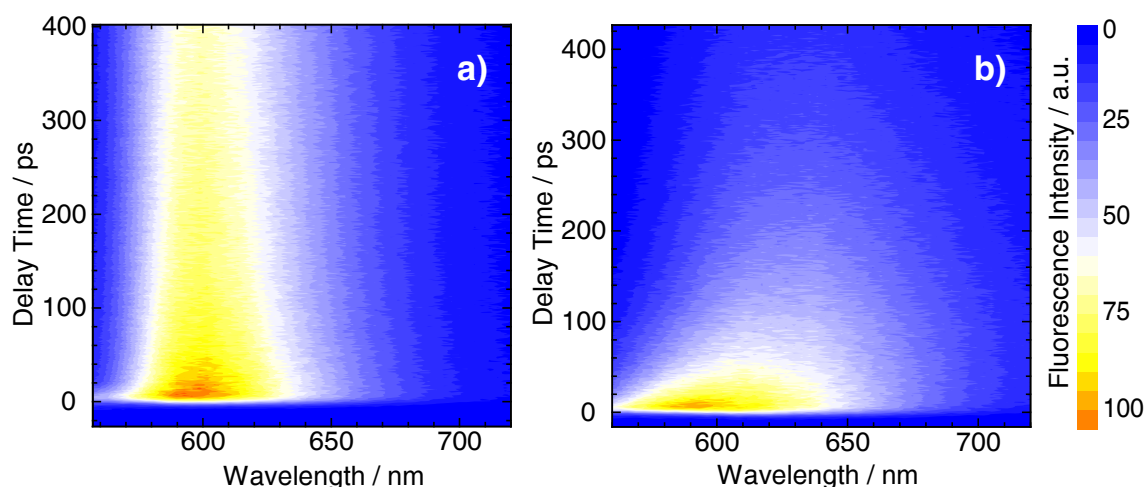


Abbildung 2.12.: Zeitlich und spektral aufgelöste Emissionsdaten von Thioindigo (a) in Chloroform versetzt mit 100 Äquivalenten Essigsäure sowie (b) in reiner Essigsäure. Die Fluoreszenzintensität ist in arbiträrer Einheit farblich skaliert dargestellt.

In konzentrierter Säure zeigt die Emission von Thioindigo eine deutliche spektrale Verschiebung innerhalb der ersten 50 ps. Dabei verschiebt sich das Maximum des Fluo-

^x Zu äußerst kurzen Verzögerungszeiten ist scheinbar ein Ausläufer der schnellen Dynamik am kurzwelligen Ende des Spektrums zu erkennen. Es handelt sich dabei um Streulicht des sehr intensiven Ramanimpulses der Anregung im Lösungsmittel, dessen Hauptanteil durch einen SCHOTT Farbglasfilter OG530 unterdrückt ist.

reszenzspektrum von anfänglich 590 nm zu 625 nm um 950 cm^{-1} . Diese Stabilisierung des angeregten Zustands nach Photoanregung ist in reiner sowie monodeuterierter Säure identisch. Darüber hinaus ergab die Anpassung der Fluoreszenzdaten eine Zerfallszeit von etwa 300 ps in reiner Essigsäure, bzw. etwa 450 ps in monodeuterierter Essigsäure. Die zugehörigen zerfallsassoziierten Spektren zeigen keine Abweichungen. Die Steigerung der Zerfallszeit um einen Faktor 1,5 durch die Isotopensubstitution der Carboxylgruppe der Essigsäure deckt sich mit der Intensitätssteigerung der Fluoreszenz im stationären Experiment.

Aufgrund des ähnlichen Fluoreszenzverhaltens von Thioindigo in reiner bzw. monodeuterierter Essigsäure sind in Abb. 2.12b exemplarisch die Daten der zeitaufgelösten Messung an Thioindigo in reiner Essigsäure gezeigt.

2.3.4. Interpretation der experimentellen Ergebnisse

In den Langzeitbelichtungsexperimenten wurde eine Unterdrückung der Photoisomerisation von Thioindigo sowie Dimethoxythioindigo ab einem gewissen Säuregrad der Farbstofflösung beobachtet. Ergänzend wurde in der stationären Spektralcharakterisierung eine zunehmende Fluoreszenzauslöschung von Thioindigo mit steigendem Säuregrad der Lösung gefunden. Anhand zeitaufgelöster Fluoreszenzmessungen konnte eine entsprechend beschleunigte Entvölkerung des angeregten Zustand nachgewiesen werden.

Damit stehen die Ergebnisse im Einklang mit früheren Untersuchungen, die eine Unterdrückung der Photoisomerisation durch Zugabe von Fluoreszenzquenchern ergaben. Anhand der Verschiebung des photostationären Gleichgewichts vermuteten bereits Wyman *et al.* eine Inhibierung der *trans*→*cis*-Photoisomerisation durch Fluoreszenzauslöschung [Wym71].

Zwar ergaben Sauerstoff-Quenching-Experimente [KW75, KW77] sowie Untersuchungen mittels Laserflashphotolysis [MOM84] deutliche Hinweise der Photoisomerisation von Thioindigo aus einem Triplettzustand. Allerdings wurde dieser wenig später als mit der Fluoreszenz konkurrierender Reaktionspfad beschrieben, was auf ein sequenzielles Modell, dargestellt in Abb. 2.13, schließen lässt. Diese Schlussfolgerung wird ebenfalls durch die Photoisomerisationsuntersuchung der *cis*-Ausbeute unter Zugabe von Phenolen und verschiedenen Alkoholen gestützt [WZ73].

Im Falle eines solchen sequenziellen Modells würde eine Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer ebenfalls zu geringerer Photoisomerisationsausbeute führen. In Kapitel 2.2 konnte für mehrere Indigoderivate ein entsprechender Zusammenhang der Fluoreszenzauslöschung mit der Photostabilität gefunden werden. Die hier erstmals vorgenommenen zeitaufgelösten Messungen an Thioindigo in Säure zeigen nun ebenfalls eine deutliche Abnahme der Lebensdauer des angeregten Singulettzustand. Zugleich bestätigen die Langzeitbelichtungsexperimente in Abschnitt 2.3.1 in Säure

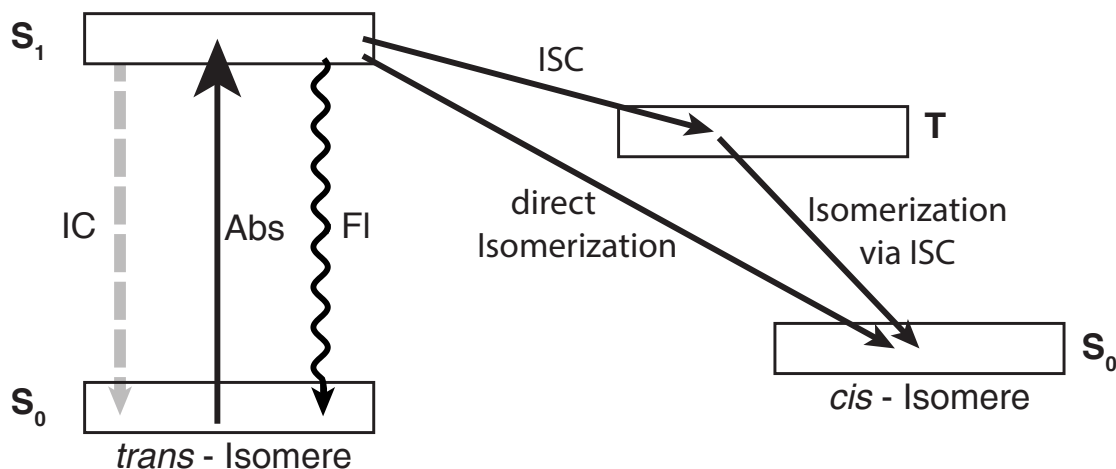


Abbildung 2.13.: Schematische Darstellung der Photoreaktion von Thioindigo anhand der Quellenlage [Wym71, WZ73, KW75, KW77, GH78, MOM84].

Durch Photoabsorption wird das *trans*-Isomer in den angeregten Zustand überführt. Dieser wird durch die konkurrierenden Prozesse der internen Konversion (IC) nicht-strahlend bzw. durch Fluoreszenz (FI) strahlend entvölkert. Außerdem kann direkt aus dem angeregten Singulett-Zustand oder auch indirekt via Interkonversion (ISC) das *cis*-Isomer gebildet werden.

die Hemmung der Photoisomerisation. Entsprechend der Diskussion in Kap. 2.2.5 und 2.2.7 ist aufgrund der verkürzten Lebensdauer im angeregten Zustand sowie unterdrückter Photoisomerisation eine deutliche Verbesserung der Photostabilität in sauren Lösungsmitteln zu vermuten.

Drei Beobachtungen der experimentellen Untersuchung von Thioindigo in Säure können helfen den Quenchmechanismus besser zu verstehen:

- (i) Die Grundzustandsabsorption von Thioindigo zeigt in Säure eine hypsochrome Verschiebung gegenüber einer Chloroformlösung.
- (ii) Bei der Fluoreszenzauslöschung durch Säure zeigt sich innerhalb der ersten 50 ps eine stark bathochrome Verschiebung des Fluoreszenzspektrums.
- (iii) Die Isotopenuntersuchung von Thioindigo in reiner Essigsäure ergab eine um den Faktor 1,5 verringerte Fluoreszenzintensität bzw. verkürzte Fluoreszenzlebensdauer gegenüber monodeuterierter Essigsäure.

Zu (i). Die Blauverschiebung des Absorptionsspektrums um 340 cm^{-1} in Säure gegenüber der Lösung in Chloroform spricht gegen eine Komplexbildung im Grundzustand mit dem Lösungsmittel. Durch mögliche Erweiterungen des mesomeren Systems geht eine solche typischerweise mit einer Rotverschiebung der Grundzustandsabsorption einher. Außerdem wurde an dem Thioindigo ähnlichen *N,N'*-Dimethylindigo in

struktursensitiven Infrarotexperimenten keine Komplexbildung im Grundzustand gefunden [WW56b]. Eine mögliche Erklärung für die hypsochrome Verschiebung der Grundzustandsabsorption könnte eine Stabilisierung des Grundzustands relativ zum angeregten Zustand durch die Polarität der Lösungsmittel liefern (Essigsäure $\mu^D = 1,68$ D, Chloroform $\mu^D = 1,15$ D [Mar98]).

Damit zeigen die Untersuchungen der Grundzustandsabsorption dieser Arbeit von Thioindigo in Säure, dass eine mögliche Interaktion des Thioindigos mit den Carboxylgruppen des Lösungsmittels erst im angeregten Zustand erfolgt.

Zu (ii). Die beobachtete Fluoreszenzauslöschung von Thioindigo in Säure zeigt einen Einfluss saurer Lösungsmittel auf den angeregten Zustand des Thioindigo. Laut Wyman *et al.* lässt sich die Emission von Thioindigo nicht durch Auslöschungsmechanismen wie Elektronentransfer oder Interaktion mit Nitrogruppen, jedoch durch Zugabe von Fluoreszenzlöschern mit Hydroxygruppen erwirken [Wym71, WZ73]. Dabei handle es sich um eine Interaktion der im angeregten Zustand stark basischen [WZ73, MOM84] Thioindigo-Carbonylgruppen mit den Hydroxygruppen der Fluoreszenzlöcher [Bee65] bzw. im vorliegenden Fall in Säure mit den Carboxylgruppen der Lösungsmittelmoleküle. Sobald ein entsprechender Akzeptor-Donor-Komplex des angeregten Thioindigos mit dem Fluoreszenzlöcher bzw. Lösungsmittel geformt sei, werde weder Isomerisation, noch Fluoreszenz beobachtet [Wym71, WZ73].

Die stationären Fluoreszenzbeobachtungen dieser Arbeit an Thioindigo in Säure belegen somit die Interaktion angeregter Thioindigomoleküle mit den Carboxylgruppen des Lösungsmittels.

Zu (iii). Nach [GL60] ist die Acidität deuterierte Säuren gegenüber ihrem undeuterten Pendant nur wenig vermindert. Demnach lässt sich die geringere Fluoreszenzauslöschung in monodeutrierter Essigsäure gegenüber reiner Essigsäure möglicherweise nur unvollständig anhand des schwächeren Säuregrads des Lösungsmittels erklären. Folglich könnte der beobachtete Isotopeneffekt auf eine Deaktivierung des angeregten Farbstoffmoleküls durch eine direkte Interaktion mit den Carboxylgruppen des Lösungsmittels hinweisen. Diese Interpretation wird gestützt durch die starke Spektralverschiebung der Fluoreszenz innerhalb der ersten 50 ps, welche auf eine Strukturänderung verweist. Dabei deuten ähnlich starke Stokesverschiebungen von Thioindigo in Alkohol [MOM84] und den vorliegenden Untersuchungen in Säure auf eine Interaktion des angeregten Thioindigos mit den Carboxylgruppen des Lösungsmittels. Eine Akzeptor-Donor-Komplexbildung im angeregten Zustand – beispielsweise die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke von einer Carbonylgruppe des angeregten Thioindigos zu einer Carboxylgruppe der Lösungsmittelmoleküle – würde diese stark bathochrome Verschiebung der Fluoreszenz innerhalb der ersten 50 ps erklären, die in den zeitaufgelösten Experimenten beobachtet wurde.

Somit verifiziert die direkte, zeitaufgelöste Beobachtung der Lösungsmittelinteraktion des angeregten Thioindigos die Interpretation der stationären Charakterisierung.

Die vorliegende Studie zur Änderung der Fluoreszenzdynamik durch Isotopensubstitution des Lösungsmittels liefert weitere Hinweise auf eine Wasserstoffbrückenbildung im angeregten Zustand. Im direkten Vergleich des Fluoreszenzverhalten von Thioindigo in reiner Essigsäure gegenüber monodeuterierter Essigsäure wurde eine Ratenverringerung um einen Faktor $\approx 1,5$ beobachtet. Da die beiden Lösungsmittel sich ausschließlich durch das Proton bzw. Deuteron der Carboxylgruppe unterscheiden, lässt sich auf eine Interaktion des angeregten Thioindigos mit dem Proton bzw. Deuteron der Carboxylgruppe des Lösungsmittels schließen. Dabei liegt die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke vom Lösungsmittel zum Carbonylsauerstoff des angeregten Thioindigo nahe. In Abb. 2.14 oben ist die Interaktion von Thioindigo und Lösungsmittel via Wasserstoffbrückenbindung schematisch dargestellt.

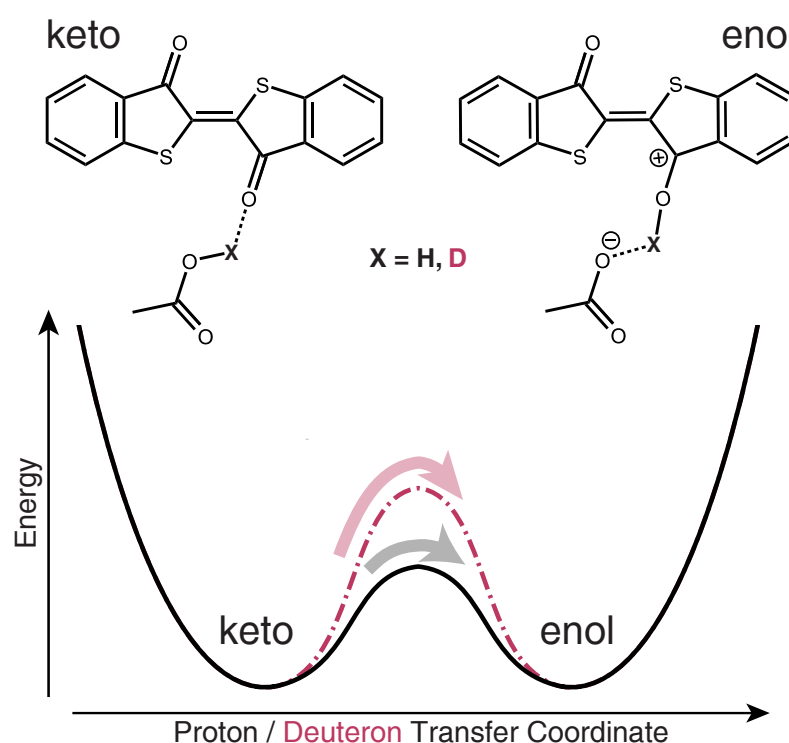


Abbildung 2.14.: Schematische Darstellung der Interaktion der Thioindigo - Carbonylgruppe im angeregten Zustand mit Carboxylgruppen des Lösungsmittels

In Analogie zum Relaxationsmechanismus von DHTI und HMTI ist ein Protonenübergang innerhalb der Wasserstoffbrücke zur Deaktivierung des angeregten Thioindigo wahrscheinlich. Diese Verschiebung des Protons um die Gleichgewichtslage kann als Doppelpotential einer Keto-Enol-Tautomerisierung des Thioindigos im angeregten Zustand beschrieben werden, wie in Abb. 2.14 unten dargestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Bindungsstärke von Wasserstoff- bzw. Deuteriumbrücken [CHS59, HP92]^{xi} ändert sich die Barrierenhöhe für den Protonen- bzw. Deuteronen-

^{xi} Vergleiche auch die dort angegebenen Quellen.

übergang. Der Wechsel des Lösungsmittels von reiner Essigsäure zu monodeuterierter Essigsäure resultiert somit in einer verringerten Tautomerisierungsrate und einer Verlangsamung der anschließenden internen Konversion. Daraus erklärt sich die längere Fluoreszenzlebensdauer des Thioindigos in der deuterierten Säure.

Die Autoren einer Studie des Isotopeneffekts für den Protonentransfer in Indigocarmin interpretieren ähnlich [IYK10]. Experimentell untersucht wurde der ultraschnelle Protonentransfer in Indigocarmin mit anschließender Relaxation in den Grundzustand via konischer Durchschneidung. Durch Deuterierung der Stickstoffposition wurde eine Verzögerung der Transferrate um einen Faktor 1,5 beobachtet. Die Autoren beschreiben den Protonentransfer im angeregten Zustand aufgrund des Ratenverhältnisses als Doppelpotentialübergang, wobei der Protonentransfer bei gleichbleibender Barrierenhöhe via Tunnelmechanismus erfolge.

Die Fluoreszenzlöschung durch den in Abb. 2.14 veranschaulichten Protonentransfer ähnelt dem Stabilisierungsmechanismus der Reaktionsmodells zu Thioindigoderivaten in Abschnitt 2.2. Auch im Säureexperiment wird durch eine Wasserstoffbrücke oder Protonierung am Carbonylsauerstoff des Thioindigos ein neuer Relaxationskanal aus dem angeregten Zustand eröffnet. Während im DHTI die Interaktion einer intramolekularen Hydroxygruppe mit der Carbonylgruppe des Farbstoffmoleküls die Barriere zur Region starker, internen Konversion der Potentialfläche verringert, erfolgt dies für Thioindigo in Säure durch Interaktion mit Carboxylgruppen des Lösungsmittels. Infolgedessen wird auch für Thioindigo die Kopplung der internen Konversion deutlich gestärkt. Die Verweildauer im angeregten Zustand und damit die Photoreaktivität wird gesenkt und es resultiert eine höhere Langzeitphotostabilität des Thioindigos.

Mit einer Reduktion der Lebensdauer auf ca. 400 ps ist diese Stabilisierung allerdings um eine Größenordnung weniger wirkungsvoll als die Donator-Akzeptor-Substitution des DHTI bzw. HMTI, welche die Relaxation innerhalb einiger 10 ps ermöglicht. Trotz der Überlegenheit des intramolekularen Protonentransfers bzw. der Wasserstoffbrückenbildung ist die Stabilisierung durch intermolekulare Verbrückung eine interessante Beobachtung. Beispielsweise beschreiben McGarry *et.al* in ihrer Studie zu UV-Stabilisatoren die Interaktion mit dem Lösungsmittel ausschließlich als unerwünschten Effekt. Durch die Konkurrenz der inter- mit den intramolekularen Wasserstoffbrücken wird eine empfindliche Verminderung der UV-Photostabilität beobachtet [McG97]. Mit den hier vorgestellten Ergebnissen ist allerdings eine Nutzung der Verbrückung zur Umgebung für die Langzeitstabilisierung durchaus denkbar. Mit fester Einbettung der Farbstoffmoleküle in eine Polymermatrix mit entsprechenden Protonendonatoren könnte möglicherweise die Photostabilität von Molekülen ohne intramolekulare Wasserstoffbrücken verbessert werden. Eventuell ließe sich in festen Verbundmaterialien durch entsprechende Anordnung und Ausrichtung der Protonendonatoren in der Farbstoffmatrix eine höhere Stabilisierungseffizienz verwirklichen als in hier untersuchten flüssigen Phasen. Hinweise auf die Assoziierung in Polymerstrukturen wurden bereits für N,N'-Dimethylindigo in Gelatine sowie Cellophan beobachtet [WW56b].

3. Erweiterung des Reaktionsmodells der Hemithioindigo - Photoschalter: Eine Kombinierte Lösungsmittel- und Substituentenstudie

Dieses Kapitel stellt die Untersuchungen bezüglich der Lösungsmittelleffekte auf das photophysikalische Reaktionsschema der Hemithioindigo - Photoschalter vor. Zunächst erfolgt eine Einführung in das etablierte Reaktionsmodell der Hemithioindigo - Photoschalter unter Einbezug der Substitutionseffekte. Im Hauptteil wird dieses Modell hinsichtlich der Lösungsmittelleffekte erweitert. Dazu wird eine stationäre sowie zeitaufgelöste Charakterisierung des unsubstituierten 5-Methyl-Hemithioindigos in verschiedenen unpolaren sowie polaren aprotischen Lösungsmitteln vorgenommen. Die experimentellen Ergebnisse werden durch quantenchemische Rechnungen zum molekularen Dipolmoment der Intermediate des 5-Methyl-Hemithioindigos ergänzt. Anhand der Interpretation der experimentellen und theoretischen Untersuchungsergebnisse wird eine Erweiterung des Reaktionsmodells bezüglich der Lösungsmittelleffekte erarbeitet. Anschließend wird die Vereinbarkeit der neuen Erkenntnisse hinsichtlich mit dem bekannten photophysikalischen Substituentenmodell des Hemithioindigos überprüft.

3.1. Einführung

3.1.1. Photochemische Schaltermoleküle

Als molekularen Schalter bezeichnet man ein Molekül mit mindestens zwei stabilen Zuständen, die ausgelöst durch einen externen Stimulus reversibel ineinander überführt werden können [Gar13, TM00, DD03]. Dabei unterscheiden sich die Eigenschaften des Moleküls in den jeweiligen Zuständen. So ändern sich beispielsweise die Farbeigenschaften, das elektrische und magnetische Moment kann variieren oder eine Änderung der Konformation kann eine veränderte Ausdehnung des Moleküls bewirken [Gar13]. Ausgelöst werden diese Schaltvorgänge je nach Struktur des Schalters durch unterschiedliche äußere Einflüsse, wie Änderungen der mechanischen, thermischen, elektrischen, magnetischen, chemischen oder photophysikalischen Bedingungen. Erfolgt mindestens einer der Schaltvorgänge durch Photoanregung spricht man von Photochromismus [TM00].

Die Fähigkeit dieser Moleküle, auf Änderungen der Umgebungseigenschaften oder äußere Stimuli zu reagieren, ermöglicht den Einsatz dieser Schalter als molekulare Detektoren. Lassen sich durch das Schalten auf mikroskopischer Ebene die makroskopischen Eigenschaften eines Materials gezielt beeinflussen, spricht man von einem Funktions- bzw. einem intelligenten Werkstoff [Gar13]. Ein bekanntes Beispiel sind selbstbräunende Brillengläser, die auf Änderungen der Sonneneinstrahlungsintensität reagieren.

Lassen sich die Zustände eines Schalter individuell ansprechen, z.B. durch Photoanregung verschiedener Wellenlängen für unterschiedliche Zustände, kann das Molekül selektiv geschaltet werden. Zugleich ermöglichen derartig unterscheidbare Zustände eine eindeutige Auslese anhand physikalischer Messverfahren. Auf diese Weise Informationen zu schreiben, zu speichern und zu lesen eröffnet die Möglichkeit der Datenspeicherung auf molekularer Ebene [TM00, Gar13]. Durch Kombination mehrerer Schalter zu einem Komplex lassen sich darüber hinaus logische Operatoren kreieren, die eine Vielzahl von Eingangs- und Ausgangssignalen verarbeiten können. Jüngstes Beispiel sind photochrome Supramoleküle, wie sie in der Gruppe von Joakim Andréasson entwickelt wurden [And11].

Schaltermoleküle mit der Fähigkeit ihre Konformation zu ändern, finden z.B. in der Molekularbiologie Anwendung. Die induzierte Isomerisation des Schaltermoleküls kann Strukturänderungen größerer Komplexe wie die Faltung eines Peptids auslösen [Spö02, Bre03, Bre05, RM06, Don06, Reg12]. Die Integration von Schaltermolekülen in biologisch aktive Systeme wie DNA oder Zellmembranen erlaubt die Manipulation biologischer Funktionen oder beispielsweise die kontrollierte Freisetzung von Wirkstoffen [Lou04].

Mit diesen Beispielen vielversprechender Anwendungsmöglichkeiten ist das Potential von Schaltermolekülen in den Bereichen von Werkstoffwissenschaften, Chemie,

Physik, Biologie oder Informationstechnologie längst nicht erschöpft. Die Forschung zu Schaltermolekülen im breiten Feld aller genannten Disziplinen ist in den letzten Jahren stetig gewachsen. Photochemische Schalter haben sich dabei als besonders attraktiv erwiesen.

Die Möglichkeit stereochemische Änderungen durch einen photophysikalischen Reiz auszulösen bietet zahlreiche Vorteile. Zunächst erfordert die Belichtung nur eine optische Zugänglichkeit der Probe. Dies erleichtert das Arbeiten in abgeschlossenen Systemen, wie z.B. in sterilen Umgebungen oder für sauerstofffreies Arbeiten oder die Handhabung von Gefahrenstoffen. Weiterhin entstehen keine Abfallprodukte. Darüber hinaus erlaubt die optische Stimulation eine räumlich selektive Ansteuerung, wobei Licht als Stimulus schnell und einfach schaltbar ist. Diese Vorteile bei der Stimulation des Schaltvorgangs gelten gleichermaßen für das optische Auslesen des Zustands eines Photoschalters. Zudem können verschiedene Schalter in einer Probe kombiniert und bei günstig gewählten Farbeigenschaften zeitgleich individuell angesteuert werden.

Die dem Schaltmechanismus zugrunde liegende Photoreaktion kann auf einer perizyklischen Reaktion basieren, wie sie z.B. bei Fulgiden, Fulgimiden oder den Derivaten des Diarylethens beobachtet wird [TM00, Gar13]. Darüber hinaus basieren Schaltsysteme häufig auf photoinduzierten Z/E-Isomerisationen, d.h. Rotation um eine C=C, N=N bzw. C=N Doppelbindung. Wichtigste Vertreter dieser Schalterklasse sind Derivate von Azobenzol und Stilben, sterisch überladene Alkenen oder retinalbasierte Schalter [Gar13].

Eine weitere Gruppe stellen die Derivate des Hemithioindigo dar. Obwohl der Hemithioindigo-Grundkörper ein kleines Schaltermolekül ist, absorbieren seine beiden Isomere im sichtbaren Spektralbereich. Daher lässt sich Hemithioindigo durch Photoanregung im sichtbaren Spektralbereich schalten und benötigt im Gegensatz zu anderen Photoschalter dieser Größe keinen UV-Stimulus. Hierdurch eignet es sich insbesondere zur Manipulation von DNA und anderen in sichtbarem Licht transparenten Biomolekülen. Der Schaltvorgang von Hemithioindigo-Derivaten liegt im Zeitbereich von Pikosekunden und erlaubt somit das ultraschnelle Auslösen struktureller Änderungen. Während das Z-Isomer thermisch stabil ist, besitzt das meta-stabile E-Isomer eine Lebensdauer von mehreren Stunden und erlaubt somit zeitlich ausgedehnte Experimente. [Cor06, Cor08a, Cor08b, Cor07, Cor09, Reg12, Nen10]

Die anwendungsbezogene Optimierung des Schalters erfordert ein eingehendes Verständnis des mechanistischen Modells. Für eine sinnvolle Integration in komplexere Strukturen und anwendungsoptimierte Designs ist es darüber hinaus unabdingbar, die Auswirkungen der Umgebungseinflüsse auf die relevanten Schaltereigenschaften zu verstehen.

Während die Aufklärung der Photoreaktion von Azobenzolen und Stilbenderivaten sowohl durch experimentelle, als auch durch theoretische Untersuchungen weit fortgeschritten ist [Gar13, TM00, DD03], ist dies bei Hemithioindigo noch nicht der Fall. Die größere Anzahl an Heteroatomen des Hemithioindigo erfordert eine separate Aufklärung der Reaktionsmechanismen.

3.1.2. Hemithioindigo – Stand der Forschung

Das in dieser Arbeit als Hemithioindigo (HTI) bezeichnete Schaltermolekül mit der CAS-Registrierungsnummer 63329-72-6 besitzt eine Vielzahl systematischer Bezeichnungen.ⁱ Darüber hinaus werden in der Literatur die beiden Trivialnamen Hemithioindigo bzw. Thioauron [Erd08] verwendet. Auch allgemeinere Kurzformen wie Thioindogenide und Thionaphthenderivate sind gebräuchlich.

Erste Synthesebeschreibungen sowie Darstellungen der photochromen Eigenschaften finden sich bereits in den 1960er Jahren [MI61, MSI62a, MSI62b, MI63, MI65]. Nach einer Vielzahl von Berichten zur Synthese abgewandelter HTI-Moleküle wurden Ende der 1970er Jahre erstmals beide Isomere des HTI, das stabile Z-Isomer sowie das metastabile E-Isomer, via NMR separat nachgewiesen [RO77]. Anfang der 1990er Jahre gelang erstmals die Integration des Schaltermoleküls in ein Membransystem [Yam92, Sek92]. Erst die erfolgreiche Einbindung in ein Peptidskelett, mit der Demonstration des reversiblen Schaltvorgangs [EFM01], entfachte zehn Jahre später eine neue Welle des wissenschaftlichen Interesses. Dieses dauert aufgrund vielversprechender Anwendungsmöglichkeiten im biologischen Kontext weiterhin an. Gegenüber den HTI-Studien der 1960er und 1970er Jahre erlauben weiterentwickelte Methoden der Spektroskopie heute eine verbesserte Charakterisierung. Insbesondere mittels Ultrakurzzeitspektroskopie konnte in den vergangenen Jahren die Aufklärung der photophysikalischen Prozesse wesentlich vorangetrieben werden [Cor06, Cor08a, Cor08b, Cor07, Cor09, Reg12, Nen10]. Es folgt eine Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse sowie die Vorstellung des aktuellen Reaktionsmodells.

ⁱ Häufigste systematische Bezeichnungen des Hemithioindigo sind:
2-benzylidene-1-benzothiophen-3-one (IUPAC);
2-(phenylmethylene)-, (Z)-, Benzo[b]thiophen-3(2H)-one;
2-Benzyliden-3-oxo-2,3-dihydrothionaphthen.

Eigenschaften des HTI

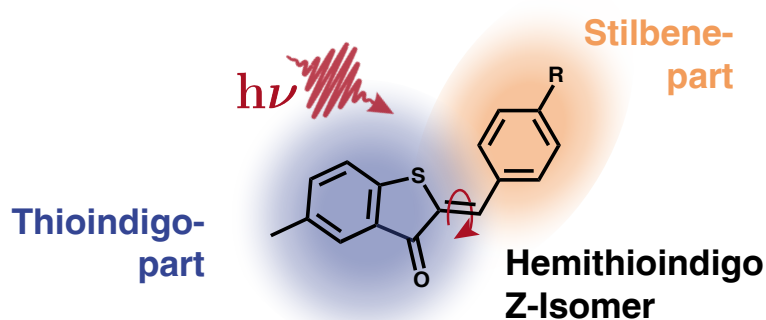


Abbildung 3.1.: Schema der Photoisomerisation des 5-Methyl-HTI (5-m-HTI) durch Rotation um die zentrale Doppelbindung nach Anregung mit sichtbarem Licht. Dargestellt ist das Z-Isomer. R bezeichnet Substitutionen am Stilbenteil in *para*-Position.

Das asymmetrische Schaltermolekül HTI besteht aus einer Thioindigo- sowie einer Stilbenhälfte, wie in Abb. 3.1 für das 5-Methyl-HTI gezeigt. Es besitzt ein stabiles sowie ein meta-stabiles Grundzustandsisomer. Diese beiden stereochemischen Isomere werden durch Rotation der zentralen Doppelbindung um 180° ineinander überführt.

Durch Absorption von sichtbarem Licht kann effizient zwischen diesen beiden (meta-)stabilen Zuständen geschaltet werden, wobei der Photochromismus von Z- bzw. E-Form selektive Konversion ermöglicht. Der elektronische Grundzustand beider Isomere ist durch eine substantielle Barriere separiert. Der thermische Übergang der energetisch instabileren E- zur Z-Form erfolgt für unsubstituiertes HTI typischerweise über einen Zeitraum von mehreren Stunden. Durch Photoanregung in den angeregten Zustand überführt, erfolgt diese Interkonversion auf der Zeitskala von Pikosekunden mit einer Ausbeute von über 20 % [Cor06, Cor08a, Cor08b, Cor07, Cor09, Reg12, Nen10].

Anhand systematischer Variation der Substitutionen, sowohl am Stilben- als auch am Thioindigoteil, konnte ein Hammett-ähnliches Verhalten der Photoreaktion im angeregten Zustand nachgewiesen werden [Cor08a, Cor08b]. Damit lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch Substitutionen am Photoschalter gezielt anpassen.

In einer Anwendungsstudie wurde der HTI-Grundkörper durch geeignete Substitutionen zu einer Pseudo-Aminosäure erweitert. Durch Integration des modifizierten Schalters in das Rückgrat eines Peptidsystems konnte reversibel dessen Faltung bzw. Entfaltung ausgelöst werden [Cor06, Cor07, Cor09]. Anhand von Infrarotabsorptionsexperimenten mit Pikosekundenzeitauflösung konnte die ultraschnelle, Licht-getriebene Konformationsänderung eines HTI-Haarnadelpeptids demonstriert werden [Reg12].

Reaktionsmodell der Z→E Photoisomerisation der HTI - Photoschalter

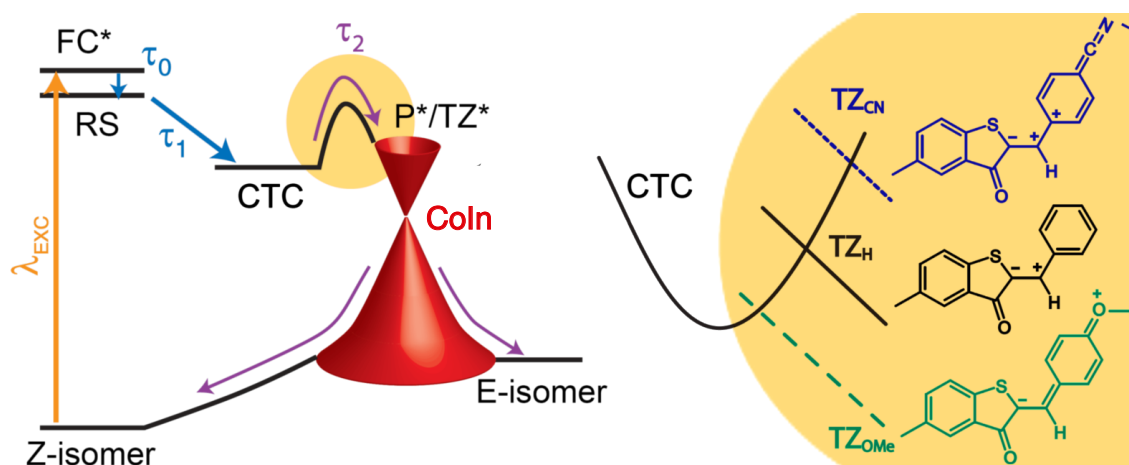


Abbildung 3.2.: Das etablierte Reaktionsmodell der Z→E Isomerisation der HTI - Photoschalter (links) mit Detaildarstellung des Substituenteneffekts auf die dynamische Barriere (rechts).

Links: Die intermediären Zustände der angeregten Potentialfläche sind bezeichnet als Franck-Condon-Punkt (FC*), relaxierter Zustand (RS), Zustand mit Ladungstransfercharakter (CTC) und sogenannter Phantomzustand (P*) bzw. als verdrehtes Zwitterion (TZ*) bezeichnetes Intermediat im Bereich der konischen Durchschneidung (Coln). **Rechts:** Schematisch dargestellt sind die zwitterionische Struktur des unsubstituierten 5-m-HTI (schwarz) sowie am Stilbenteil *para*-substituierten Cyano- (blau) und Methoxy- (grün) Derivate; jeweils in Z-Konfiguration. [Cor08a]

Das in Abb. 3.2 dargestellte, auf experimentellen Daten basierende Modell geht von einer sequenziellen Abfolge der für die Photoisomerisation relevanten Zustände aus [Cor07, Cor08a, Cor08b]. Nach Photoanregung der optimierten Grundzustandsgeometrie (FC) in den Franck-Condon-Punkt des angeregten Zustands (FC*) erfolgen erste Verschiebungen in der elektronischen Struktur des HTI-Moleküls. Durch schnelle Energiedissipation wird innerhalb etwa einer Pikosekunde (τ_0) der sogenannte relaxierte Zustand (RS) erreicht [Cor07, Cor08a, Cor08b]. Aus diesem lokalen Minimum der Potentialfläche des angeregten Zustands erfolgt mit der Zeitkonstante τ_1 der nächste Reaktionsschritt. Dabei sind für den Übergang in das globale Minimum der Potentialfläche des angeregten Z-Konformers weitere Veränderungen des elektronischen Systems sowie eine leichte Verdrillung der Molekülstruktur um die zentrale Doppelbindung erforderlich [Cor07, Cor08a, Cor08b, Nen10]. Mit der Zeitkonstante τ_1 von einigen Pikosekunden erreicht das angeregte Molekül einen Zustand mit Ladungstransfercharakter (CTCⁱⁱ). Durch eine dynamische Barriere wird der Zugang aus dem CTC zur Konversionsregion kontrolliert, wo der entscheidende Reaktionsschritt zum E-Isomer oder die Rückreaktion zum Z-Grundzustand erfolgt [Cor07, Cor08a, Cor08b, Nen10]. Die unmittelbare Nähe der beiden Potentialflä-

ⁱⁱ CTC – Charge Transfer Character; erste Modelle beschrieben dieses Intermediat als einen ladungstrennten Zustand. [Cor07]

chen in diesem Bereich wird als konische Durchschneidung (CoIn) bezeichnet und ermöglicht den direkten strahlungsfreien Übergang vom angeregten Zustand zum Grundzustand. Aufgrund der instantanen Konversion ist der Zustand im Bereich der konischen Durchschneidung nicht zu beobachten und wird daher als dunkler oder Phantomzustand (P^*) beschrieben [Cor08a, Cor08b]. Da aus diesem sowohl das Z- als auch das E-Isomer zugänglich sind, fordern qualitative Überlegungen eine um etwa 90° verdrehte Geometrie der zentralen Doppelbindung gegenüber dem koplanaren Grundzustand [Cor07]. Durch diese Drehung wird der Doppelbindungscharakter aufgehoben. Aufgrund der resultierenden Lokalisierung der Ladung wurde in diesem Modell von einer zwitterionischen Struktur (siehe Molekülschema Abb. 3.2 rechts) ausgegangen, wie bereits für Stilbenkomplexe bekannt [Cor07].

Das starke Ladungsungleichgewicht im Zentrum des verdrehten Zwitterions (TZ^*) kann durch Substituenten mit elektronenschiebendem bzw. -ziehendem Charakter je nach Position der Substitution stabilisiert bzw. destabilisiert werden [Cor08a, Cor08b]. Dabei ändert sich das Potential des polaren angeregten Zustands und somit die Barrierenhöhe. Folglich lässt sich der durch die Barriere bestimmte Reaktionsschritt mit der Zeitkonstante τ_2 mittels Substitution des HTI-Moleküls kontrollieren [Cor08a, Cor08b]. Dieser Effekt ist in Abb. 3.2 rechts beispielhaft für Substitutionen an der *para*-Position des Stilbenteils gezeigt [Cor08a]. Die Stabilisierung der zwitterionischen Struktur durch beispielsweise eine Methoxysubstitution (grün dargestellt) führt zur Absenkung des Potentials im Bereich der konischen Durchschneidung und damit zu einer effektiv niedrigeren Barriere. Die Cyanosubstitution an gleicher Position hingegen destabilisiert den P^*/TZ^* Bereich und erhöht so die energetische Barriere aus dem CTC zur konischen Durchschneidung.

Ausführliche experimentelle Untersuchungen dieses Phänomens zeigen eine Veränderung der Ratenkonstanten um bis zu zwei Größenordnungen durch geeignete Substitutionen [Cor08a, Cor08b]. Zudem wurde die Bedeutung der Substitutionsposition durch systematische Klassifizierung von elektronenziehenden und -schiebenden Gruppen aufgeklärt [Cor08b]. Der Substituenteneffekt am Stilbenteil ist durch eine Überlagerung von Mesomerie- und Induktionseffekt geprägt, während die auf der Thioindigoseite unvollständige Konjugation Resonanzen unterdrückt [Cor08b].

Eine theoretische Behandlung der Prozesse im angeregten Zustand ist aufgrund der Größe des Moleküls sowie der Heterocyclen anspruchsvoll. Dennoch konnten wichtige Einblicke in die Beschaffenheit der Potentialfläche des angeregten Zustands gewonnen werden [Nen10]. Es wurden verschiedene konische Durchschneidungenⁱⁱⁱ mit den jeweils charakteristischen Molekülstrukturen identifiziert und die energetische Lage

ⁱⁱⁱ Die theoretischen Untersuchungen ergaben mehrere konische Durchschneidungen, die einen sogenannten Saum bilden [Nen10]. Im Reaktionsmodell der vorliegenden Arbeit wird die Beschaffenheit der Konversionsregion dennoch verallgemeinert als *eine* konische Durchschneidung bezeichnet.

der reaktionsbestimmenden Barriere untersucht [Nen10]. Dabei beschränken sich die quantentheoretischen Rechnungen auf die Behandlung des unsubstituierten HTI im Vakuum. Ein Vergleich mit experimentellen Daten, die in polaren Lösungsmitteln gemessen wurden, ist nicht möglich [Cor07, Cor08a, Cor08b, Nen10].

Offene Fragen des Modells

Als grundlegender Mechanismus der Z→E-Photoisomerisation wurde durch quantenchemische Rechnungen eine konische Durchschneidung identifiziert, welche sowohl Zugang zum Grundzustand des Edukts (Z-Isomer) als auch des E-Isomers erlaubt [Nen10]. Übereinstimmend wird in der Interpretation theoretischer sowie experimenteller Daten die Dynamik auf der angeregten Potentialfläche vom Franck-Condon-Punkt zur konischen Durchschneidung durch eine Barriere kontrolliert [Nen10].

Entgegen den experimentellen Beobachtungen mit drei Zerfallszeiten findet sich in der laut theoretischen Untersuchungen eher flachen Potentiallandschaft nur ein einziges Minimum. Die relaxierte, planarisierte Form des FC* erweist sich als Übergangszustand ohne lokales Minimum, was der Annahme eines Zustands RS und der Beobachtung einer Zeitkonstante τ_1 entgegensteht [Nen10].

Um eine bessere Übereinstimmung der Systembedingungen von Simulation im Vakuum und Experiment zu gewährleisten, wurden Messungen an HTI im unpolaren Lösungsmittel Cyclohexan durchgeführt. Im Gegensatz zu den anderen Untersuchungen in Methanol und Dichlormethan konnte im Experiment in Cyclohexan nur ein intermediärer Zustand identifiziert werden [Nen10]. Dass der bloße Wechsel des Lösungsmittels zu einer Abwandlung der Reaktionsdynamik führt, ist eine umso interessantere Beobachtung, da eine solche Änderung des photophysikalischen Verhaltens durch Substitution nicht erreicht werden konnte. Darüber hinaus zeigen die bisher veröffentlichten Daten [Cor07, Cor08a, Cor08b, Nen10] einen vergleichbaren Einfluss der Polarität des Lösungsmittels auf die Dynamik limitierende Barriere, wie der direkte Eingriff in das Elektronensystem mittels Substitution.^{iv}

Offensichtlich ist der Einfluss des umgebenden Mediums auf die Dynamik im angeregten Zustand nicht zu vernachlässigen. Obwohl alle Reaktionsmodelle, basierend auf experimentellen oder theoretischen Indizien, das Auftreten stark polarer Spezies im angeregten Zustand erfordern, wurde bisher der Lösungsmiteleinfluss nicht im Detail untersucht. Da die Photoreaktion durch die Bewegungen auf der angeregten Potentialfläche hin zur konischen Durchschneidung gesteuert wird, ist eine Erweiterung des Reaktionsmodells erforderlich, welche die Einflüsse des Mediums auf die Potentiallandschaft berücksichtigt.

^{iv} Beispielsweise erfolgt der photophysikalisch ratenbestimmende Schritt für natives HTI im unpolaren Cyclohexan mit 10 ps, während im polaren Dichlormethan – um etwa einen Faktor vier langsamer – 38 ps gemessen wurden. Die konträren wirkenden Substitutionen Brom und Methoxy an Position sechs des Thioindigoteils unterscheiden sich hingegen mit 21 ps bzw. 41 ps nur um einen Faktor zwei. [Cor07, Nen10]

3.2. Anhand der Analyse des Lösungsmittelleffekts zum erweiterten Reaktionsmodell

In diesem Abschnitt werden nun die Ergebnisse stationärer sowie zeitaufgelöster spektroskopischer Messungen der Z-nach-E-Photokonversion von 5-Methyl-Hemithioindigo (5-m-HTI) in Lösungsmitteln verschiedener Polaritäten vorgestellt und diskutiert. Die Interpretation dieser Messungen im Zusammenhang mit neuen quantenchemischen Rechnungen erlaubt schließlich eine relevante Erweiterung des bekannten Reaktionsmodells. Die Vereinbarkeit mit dem etablierten Modell der Substituenteneffekte wird anhand der Untersuchung substituierter 5-m-HTI-Verbindungen in verschiedenen aprotischen Lösungsmitteln verifiziert. Messungen in einem protischen Lösungsmittel für eine eventuelle Weiterführung des Projekts werden in Appendix B zusammengefasst.

Besonderes Augenmerk der Studie liegt auf den zeitaufgelösten Emissionsmessungen. Diese ergänzen die transienten Absorptionsmessungen, um den Übergang vom angeregten Zustand in das Reaktionsprodukt im Grundzustand zu bestimmen. Alle Untersuchungen wurden an 5-m-HTI vorgenommen, bei welchem die für HTI bekannte Reaktionskinetik sechsfach verlangsamt auftritt. [Cor08a] Damit eignet sich dieser HTI-Photoschalter insbesondere für eine detaillierte Analyse der frühen Dynamik mit Zeitkonstanten im Pikosekundenbereich anhand transienter Absorptionsmessungen. Zudem besitzen die fluoreszierenden Zustände geeignete Lebensdauern für die Streak-Kamera-Untersuchungen.

Die HTI-Derivate wurden von der Gruppe Prof. Dr. Karola Rück-Braun zur Verfügung gestellt und nach etablierter Methode von Torsten Schadendorf unter Assistenz von Wolfram Summerer synthetisiert [Yam92, EFM01, SR03, Lou04, SHR07]. Alle Lösungsmittel für die in diesem Kapitel dargestellten Experimente wurden von Merck (Darmstadt) bzw. Aldrich (Taufkirchen) in spektroskopischem Reinheitsgrad bezogen.

3.2.1. Stationäre Untersuchungen an unsubstituiertem 5-Methyl-HTI

Für die stationäre Charakterisierung des Lösungsmiteleinflusses auf die Photophysik von 5-m-HTI wurde der am Stilbenrest unsubstituierte Grundkörper in n-Hexan, Cyclohexan, Dodecan, Dichlormethan (DCM), 1,2-Dichlorethan (DCE), Aceton und Dimethylsulfoxid (DMSO) untersucht. Die Absorptions- und Emissionsspektren des unsubstituierten 5-m-HTI Z-Isomers in den verschiedenen Lösungsmitteln sind in Abb. 3.3 dargestellt. Die Lösungsmittel sind in der Legende nach aufsteigendem Dipolmoment geordnet. Werte der elektrischen Dipolmomente sowie weiterer Lösungsmittelparameter sind zum Vergleich in Tab. 3.1 aufgeführt.

Die Absorptions- und Emissionsspektren in den unpolaren Lösungsmitteln n-Hexan, Cyclohexan und Dodecan sind in Abb. 3.1 mit unterbrochenen Linien dargestellt. Sie sind nahezu identisch und zeigen eine übereinstimmende Strukturierung der Banden, welche auf die Schwingungsfeinstruktur zurückzuführen ist. In der Absorption sind bei 436 nm und 423 nm die zwei Hauptmaxima deutlich zu unterscheiden. Des Weiteren zeigen sich zwei kleinere Absorptionsbanden als Schultern bei 400 nm sowie 383 nm. Die Emissionsspektren in den verschiedenen unpolaren Lösungsmitteln stimmen ebenfalls überein. Mit dem Emissionsmaximum bei 461 nm ergibt sich eine Stokesverschiebung, Differenz der Wellenzahlen von Absorptions- und Emissionsmaximum, von 1244 cm^{-1} . Die geringe Stokesverschiebung sowie die im Absorptionsspektrum sichtbaren Schwingungszustände sind typisch für starre Farbstoffmoleküle.

In polaren Lösungsmitteln zeigt sich eine Verbreiterung der Absorptionsbande, die zudem zu niedrigeren Energien verschoben ist. Die einzelnen Schwingungszustände sind stark verschmiert. Gleiches gilt für die Emissionsspektren. Während das Absorptionsmaximum von 437 nm in Aceton zu 443 nm in DMSO nur geringfügig rotverschoben ist, wird in der Fluoreszenz eine wesentlich stärkere bathochrome Verschiebung der Emissionsmaxima von 503 nm in Aceton zu 530 nm in DMSO beobachtet. Damit verbunden ist eine deutliche Zunahme der Stokesverschiebung von 3055 cm^{-1} in Aceton zu 3670 cm^{-1} in DMSO. Demnach nimmt mit steigendem Dipolmoment die Stokesverschiebung zu, während sowohl die Absorptions- als auch die Emissionsbanden bathochrom verschoben werden.

Eine interessante Ausnahme dieser Tendenz bilden DCM und DCE. In Reihenfolge der molekularen Dipolmomente der Lösungsmittel wären deren Absorptions- und Emissionsmaxima zwischen den Werten in Dodecan und Aceton zu erwarten (vgl. Dipolmomente Tab. 3.1). Tatsächlich liegen die Absorptionsmaxima in DCM und DCE bei etwa $\approx 440\text{ nm}$ und somit zwischen den Absorptionsmaxima in Acetone (437 nm) und DMSO (443 nm). Noch deutlicher ist dieses Verhalten anhand der Emissionsspektren zu beobachten. Hier liegen die Fluoreszenzmaxima in DCM/DCE bei 514 nm/508 nm wiederum zwischen denen in Aceton (503 nm) und DMSO ($\approx 530\text{ nm}$).

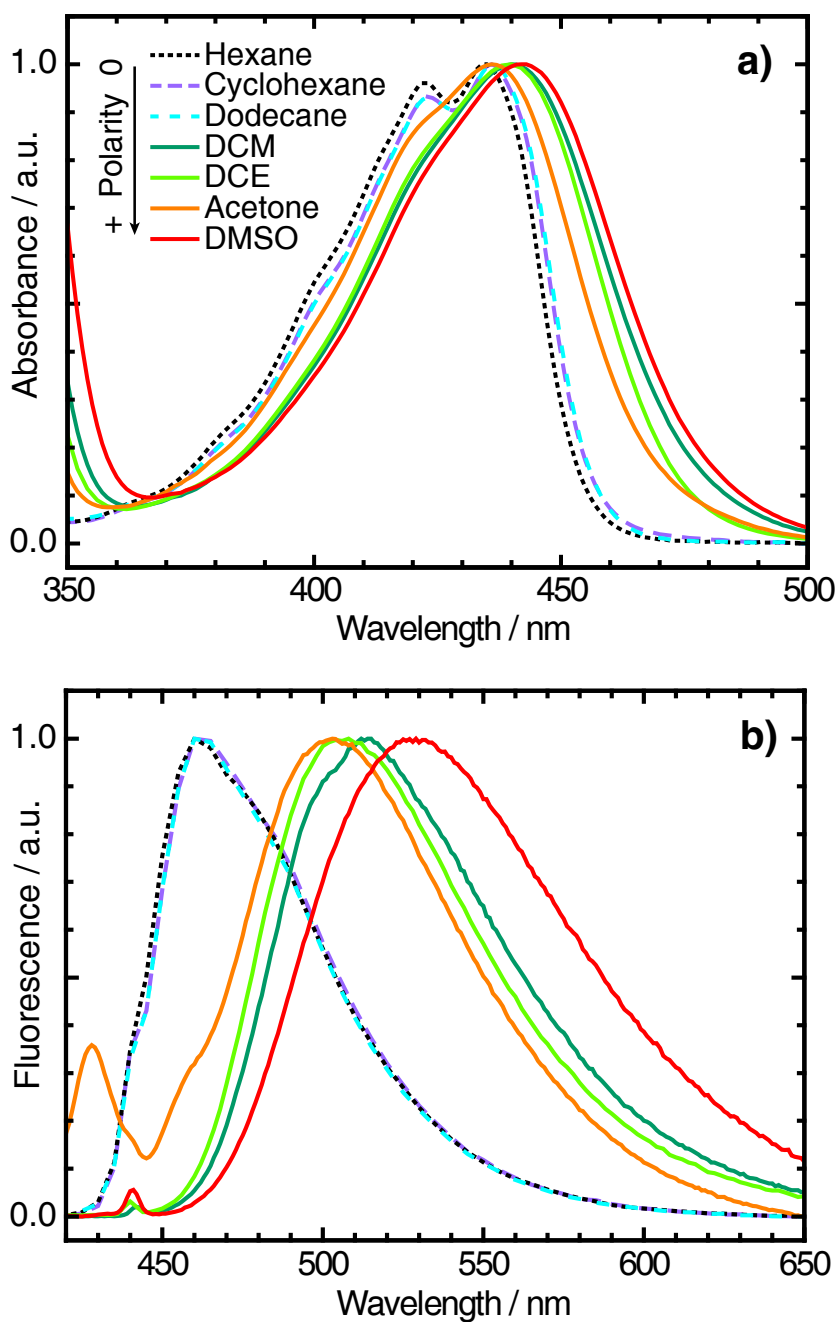


Abbildung 3.3.: Normierte stationäre Spektren des unsubstituierten 5-m-HTI in verschiedenen Lösungsmitteln nach aufsteigender Polarität geordnet. Teilbild (a) zeigt die Absorptionsbande der energetisch niedrigsten Anregung in den S1 des angeregten Zustands. Teilbild (b) zeigt die Fluoreszenzspektren nach Photoanregung bei einer Wellenlänge von 389 nm. Absorptions- und Emissionsmaxima sowie Stokesverschiebungen sind in Tab. 3.2 aufgeführt.

Die prägnante Rotverschiebung der Emission in Aceton und DMSO gegenüber unpolaren Lösungsmitteln deutet auf ein substanzielles Dipolmoment der fluoreszierenden Intermediate hin. Damit lässt sich das Verhalten des 5-m-HTI in DCM und DCE unter Berücksichtigung der Polarisierbarkeit der Lösungsmittelmoleküle erklären:

Die in Tab. 3.1 angegebenen Dipolmomente μ_{sol}^D bezeichnen das permanente Dipolmoment der Lösungsmittelmoleküle. Im Fall von DCM/DCE liegt darüber hinaus noch zusätzlich eine starke Polarisierbarkeit der Halogenatome vor. Infolgedessen besitzen DCM/DCE in Gegenwart gelöster, stark polarer Moleküle eine höhere effektive Polarität.^v Aufgrund der Hinweise auf stark polare Intermediate des 5-m-HTI in Aceton und DMSO ist ein Beitrag der elektronischen Polarisierbarkeit in DCM und DCE zur effektiven Polarität des Lösungsmittels plausibel.

Schließlich bedarf auch das hypsochrom verschobene Fluoreszenzmaximum von 5-m-HTI in DCE gegenüber DCM einer Erklärung. Bei gleicher Anzahl von Halogenatomen sowie vergleichbarem permanenten Dipolmoment μ_{sol}^D (siehe Tab. 3.1) zeigt DCM eine höhere effektive Polarität als DCE. Ursache dafür ist der jeweils unterschiedliche mikroskopische Abstand des Lösungsmittelkäfigs zum polaren Intermediat. Dieser bestimmt die Stärke des am Halogenatom induzierten Dipols, da die Dipol-Dipol-Wechselwirkung abstandsabhängig ist. Offenbar können sich die nahezu doppelt so großen DCE-Lösungsmittelmoleküle weniger dicht um das gelöste 5-m-HTI gruppieren als die kleineren DCM-Moleküle. Dadurch wird eine geringere Polarisierung der Halogenatome induziert und das Lösungsmittel DCE zeigt ein geringeres effektives Dipolmoment als DCM.

Anhand des induzierten Dipols als Beitrag zur effektiven Polarität des Lösungsmittels lässt sich somit die Stärke der experimentell beobachteten bathochromen Verschiebung von Absorptions- und Emissionsmaxima in den verschiedenen Lösungsmitteln entsprechend der Reihenfolge unpolar, Aceton, DCE, DCM und DMSO erklären.

^v Dieses Phänomen ist aus empirischen Lösungsmittelmodellen der linearen Solvatationsenergie-
relaxation wie z.B. der Parametrisierung nach Kamlet-Taft [Taf85] bekannt.

3.2.2. Zeitaufgelöste Untersuchungen an unsubstituiertem 5-Methyl-HTI

Die experimentellen Messungen der transienten Absorption wurden von Teja Herzog durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung des Experiments findet sich im Anhang Abschnitt A.2.3. Parameter und Durchführung der zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen sind in Abschnitt A.2.4 erläutert. Die Messergebnisse der transienten Absorptions- und Fluoreszenzexperimente wurden unabhängig ausgewertet. Die globale, multiexponentielle Datenanpassung erfolgte nach der Methode kleinster Fehlerquadrate (Levenberg-Marquart-Algorithmus).

Die Fluoreszenzdaten zeigen eine multiexponentielle Dynamik. Aufgrund geringer Oszillatorstärke der schnelleren Komponenten konnte nur die Zerfallszeit der Hauptemission sicher durch Anpassung bestimmt werden.

Um die Absorptionsänderungen des angeregten Zustands zu beschreiben, waren in allen untersuchten unpolaren Lösungsmitteln zwei Zerfallszeiten ausreichend. In allen polaren Lösungsmitteln war eine zusätzliche Zeitkonstante notwendig. Aufgrund dieser Übereinstimmungen werden im Folgenden an zwei ausgewählten Beispielen die zeitaufgelösten Phänomene der Absorption und Emission im Detail erläutert. Dabei wird das Verhalten in Cyclohexan stellvertretend für alle unpolaren sowie in DCM für alle polaren Lösungsmittel diskutiert. Eine ausführliche Darstellung der Daten und Anpassungen der beiden ausgewählten Lösungsmittel findet sich in Abb. 3.4. Die linke Spalte zeigt jeweils die Diagramme der Messungen in unpolarem Cyclohexan, die rechte Spalte die Ergebnisse der Messungen an 5-m-HTI in polarem Dichlormethan.

Das oberste Teilbild 3.4a zeigt einen Vergleich der zeitaufgelösten Absorptions- (blau) mit den Emissionsdaten (rot). Dargestellt sind jeweils die Transienten im Amplitudenmaximum. Es ist offensichtlich, dass keiner dieser Zeitverläufe durch eine monoexponentielle Funktion angenähert werden kann. Der Vergleich des Verhaltens in Cyclohexan und DCM zeigt eine deutlich verlangsamte Reaktion im polaren Lösungsmittel. Im mittleren Teilbild 3.4b sind die Absorptionsänderungen $\Delta A(\lambda_{\text{pr}}, \tau_{\text{D}})$ in Abhängigkeit der Probewellenlänge λ_{pr} und der Verzögerungszeit τ_{D} dargestellt. Die Ergebnisse einer globalen Analyse dieser zweidimensionalen Absorptionsänderungen durch multiexponentielle Zeitverläufe sind im untersten Teilbild 3.4c gezeigt.

In Cyclohexan können die Messdaten mit zwei Zeitkonstanten τ_0 und τ_{np} , charakteristisch für unpolare Lösungsmittel, angepasst werden. Die zugehörigen zerfallsassozierten Spektren (DAS^{vi}) für die Zerfallszeiten $\tau_0 = 4,5 \text{ ps}$ und $\tau_{\text{np}} = 58 \text{ ps}$ in Cyclohexan sind in Abb. 3.4c links dargestellt. Im Spektrum der schnellen Komponente (Abb. 3.4c blau) zeigen sich einige Änderungen der Absorption des angeregten

^{vi} DAS – Decay Associated Spectra.

3. Kombinierte Lösungsmittel- und Substituentenstudie an 5-Methyl-HTI

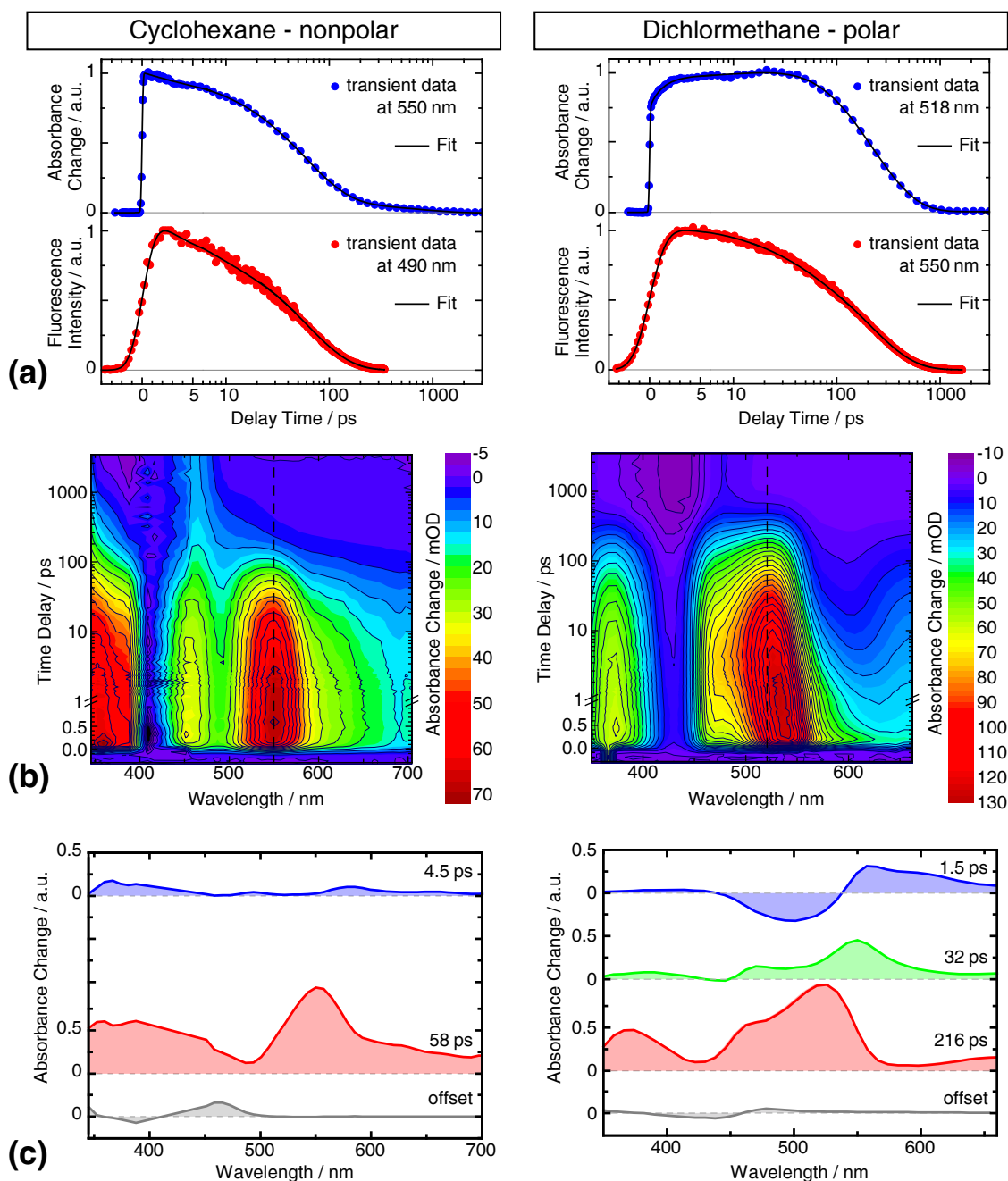


Abbildung 3.4.: Vergleich der zeitaufgelösten Absorptions- und Emissionsänderungen im unpolaren Lösungsmittel Cyclohexan (links) und dem polaren Lösungsmittel DCM (rechts).

(a) Transiente Absorptionsänderung (blau) im Maximum der induzierten Absorption des angeregten Zustands (siehe unterbrochene Linie in 3.4b) und Fluoreszenzsignal (rot) im Emissionsmaximum gegen die Verzögerungszeit (linear von -4 ps bis 5 ps anschließend logarithmisch). Die Signaländerungen in Absorption und Fluoreszenz sind durch einen übereinstimmenden Satz von Lebensdauern darstellbar. **(b)** zweidimensionale Spektren der transienten Absorption. Absorptionsänderungen sind farblich skaliert für verschiedene Wellenlängen und Verzögerungszeiten dargestellt. Die unterbrochenen Linien markieren das Maximum der induzierten Absorption des angeregten Zustands. **(c)** Zerfallsassoziierte Spektren der Dynamiken im angeregten Zustand (blau, grün, rot) sowie Produktbildung (grau).

Zustands (ESA^{vii}) sowie eine leichte Verschiebung im Bereich der stimulierten Emission um 580 nm. Diese Entwicklung kann der Relaxation aus dem ursprünglich angeregten Franck-Condon-Zustand zugeschrieben werden. Die zweite, langsamere Komponente mit einer Zeitkonstante von 58 ps (Zerfallsspektrum rot dargestellt in Abb. 3.4c) zeigt den vollständigen Zerfall der Absorption des angeregten Zustands mit der zugehörigen Erholung der Grundzustandsabsorption um 440 nm. Die verbleibende Absorptionsänderung (grau) ist auf die Bildung des E-Isomers zurückzuführen. Sie stimmt mit dem Differenzspektrum der Grundzustandsabsorptionen des Z- bzw. E-Isomers überein und lässt somit auf den direkten Übergang der Z- zur E-Formen des 5-m-HTI schließen. Die Analyse der Emissionsdaten in Cyclohexan ergibt eine Hauptfluoreszenzkomponente mit der Lebensdauer $\tau_{\text{fl}} \approx 60$ ps. Der Zerfall der Fluoreszenz, d.h. der Übergang vom elektronisch angeregten Zustand zum Grundzustand, erfolgt damit zeitgleich mit der im transienten Absorptionsexperiment beobachteten, dominanten Absorptionsänderung.

Die Absorptionsdaten von 5-m-HTI in polaren Lösungsmitteln können nicht durch eine biphasische Exponentialfunktion beschrieben werden, sondern es werden drei Komponente τ_0 , τ_{p1} und τ_{p2} benötigt. In DCM ergeben sich die Zerfallszeiten $\tau_0 = 1,5$ ps, $\tau_{\text{p1}} = 32$ ps und $\tau_{\text{p2}} = 216$ ps. Dabei ist das zerfallsassoziierte Spektrum der ersten Zeit (Abb. 3.4c blau) für DCM mit 2400 cm^{-1} durch eine besonders stark hypsochrome Verschiebung geprägt und deutet auf eine substantielle Relaxation im angeregten Zustand innerhalb der ersten Pikosekunden hin. Der im Vergleich zu unpolaren Lösungsmitteln zusätzliche Zustand (32 ps, grün) zeigt ein ähnliches Spektrum wie die längste Komponente der induzierten Absorption (216 ps, rot) und ist relativ zu dieser um etwa 870 cm^{-1} blauverschoben.^{viii} Wie bereits in unpolaren Lösungsmitteln beobachtet, stimmt die längste Zerfallskonstante der induzierten Absorption τ_{p2} mit der Lebensdauer der Hauptfluoreszenzkomponente τ_{fl} überein. Die darüber hinaus verbleibende, schwache Absorptionsänderung resultiert aus der anteiligen Z→E Isomerisation der während des Experiments angeregten Moleküle.

Die Ergebnisse der Untersuchungen von 5-m-HTI in allen weiteren Lösungsmitteln sind in Tab. 3.1 und 3.3 zusammengefasst. In allen Lösungsmitteln entspricht die amplitudenstärkste Fluoreszenzlebensdauer (τ_{fl}) jeweils der längsten Zeitkonstante der transienten Absorptionsänderung (τ_{np} bzw. τ_{p2}).^{ix} Sie wird in Tab. 3.1 als τ_{Barriere} bezeichnet.

^{vii} ESA – Excited State Absorption.

^{viii} Der zusätzliche transiente Zustand in polaren Lösungsmitteln ist in DCM besonders deutlich ausgeprägt. So wird beispielsweise in DMSO dieser Zustand mit nur 4 ps Lebensdauer beobachtet (siehe Tab. 3.3).

^{ix} In Aceton wurde nur die Fluoreszenz zeitaufgelöst untersucht.

3. Kombinierte Lösungsmittel- und Substituentenstudie an 5-Methyl-HTI

		Hexan	CyclHex	Dodecan	DCM	DCE	Aceton	DMSO
τ_{Barriere}	[ps]	45	60	70	216	n.u.	360	590
ϵ_r		1,89	2,02	2,01	8,93	10,42	21,01	47,24
μ_{sol}^D	[D]	0,09 [†]	0,00 [†]	0,00 [†]	1,60	1,83	2,88	3,96
η	[mPas ⁻¹]	0,30	0,89	1,38	0,41	0,78	0,31	1,99

Tabelle 3.1.: Ergebnisse der zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen von unsubstituiertem 5-m-HTI in verschiedenen aprotischen Lösungsmitteln. τ_{Barriere} bezeichnet die Zerfallszeit der Hauptemissionskomponente. Diese stimmt in allen untersuchten Fällen mit der langsamsten Dynamik der induzierten Absorption des ersten angeregten Zustands überein.^{ix}

Die Werte der Lösungsmittelparameter elektrische Permeabilität ϵ_r , elektrisches Dipolmoment μ^D und Viskosität η bei 25 °C sind [Lid95] entnommen, die mit [†] gekennzeichneten Dipolmomente aus [Mar98].

Ein Vergleich der Werte in Tab. 3.1 zeigt eine sehr starke Abhängigkeit der Lebensdauer des angeregten Zustands von der Polarität des Lösungsmittels. Bei verschwindend geringem molekularem Dipolmoment des Lösungsmittels von $\mu_{\text{sol}}^D \leq 0,09$ D bewegen sich die Zeitkonstanten im Bereich von etwa 50 ps. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels steigt die Fluoreszenzlebensdauer (bzw. die dominante ESA) bis auf 590 ps in DMSO.

Die Lebensdauer der Hauptfluoreszenzkomponente in DCM liegt zwischen den Zeitkonstanten von 5-m-HTI in unpolaren Lösungsmitteln und denen im wesentlich polaren Aceton. Anders als die Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren der stationären Untersuchungen, dargestellt in Abschnitt 3.2.1, fügt sich die Fluoreszenzdynamik des 5-m-HTI in DCM direkt in eine allgemeine Korrelation mit dem molekularen Dipolmoment des Lösungsmittels ein.

In Abb. 3.5 sind die Lebensdauern τ_{Barriere} von 5-m-HTI im angeregten Zustand über dem Dipolmoment des Lösungsmittels dargestellt (gekreuzte Quadrate). Diese Korrelation ergibt einen nahezu linearen Zusammenhang.

Hingegen zeigen die Lebensdauern τ_{Barriere} gemäß Tab. 3.1 nur eine geringfügige Viskositätsabhängigkeit. Beispielsweise ändert sich die Fluoreszenzlebensdauer in den beiden unpolaren Lösungsmitteln Hexan und Dodecan bei einem fünffachen Viskositätsunterschied lediglich um 60 %. Gleichwohl lassen die Abweichungen der gemessenen Lebensdauern von der linearen Korrelation zum molekularen Dipolmoment die positiven bzw. negativen Abweichungen der einzelnen Lösungsmittelviskositäten von der mittleren Viskosität erkennen. Durch eine Korrektur der Lebensdauern τ_{Barriere} mit einem Faktor $\eta^{-0.14}$ (Abb. 3.5 ausgefüllte Quadrate) wird eine verbesserte Anpassung erreicht. Diese relativ schwache Viskositätskorrektur lässt einen geringen Einfluss der Viskosität auf die Dynamik im angeregten Zustand vermuten.

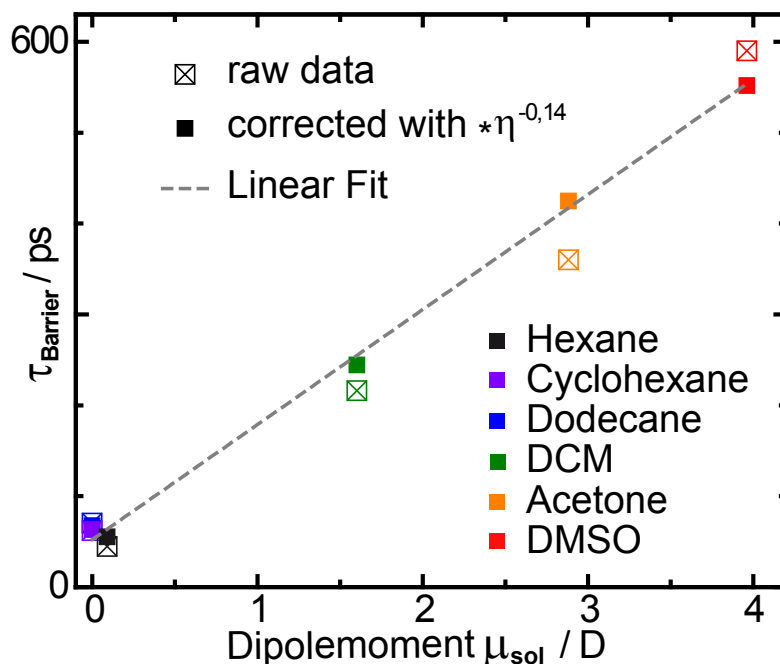


Abbildung 3.5.: Ergebnisse der zeitaufgelösten Fluoreszenzmessung an unsubstituiertem 5-m-HTI in verschiedenen aprotischen Lösungsmitteln. Die Lebensdauer der Hauptemissionskomponente τ_{Barriere} ist gegen das molekulare Dipolmoment des Lösungsmittels μ_{sol}^D aufgetragen und die lineare Approximation dieser Relation dargestellt. Die gekreuzten Quadrate entsprechen den gemessenen Lebensdauern (vgl. Tab. 3.1). Die ausgefüllten Quadrate zeigen die skalierten Fluoreszenzlebensdauern mit einer Viskositätskorrektur $\eta^{-0.14}$.

3.2.3. Quantenchemische Rechnungen zu unsubstituiertem 5-Methyl-HTI

Theoretische Untersuchungen ergaben ein übereinstimmendes Bild mit den experimentellen Untersuchungen in unpolaren Lösungsmitteln [Nen10]. Für den Vergleich dieser theoretische Analysen mit den experimentellen Ergebnissen der vorliegenden Lösungsmittelstudie müssen zunächst die im Vakuum gerechneten Potentiale durch Rechnungen zum Dipolmoment der beteiligten Intermediate ergänzt werden. Nur unter Berücksichtigung der Wechselwirkung mit den Lösungsmitteldipolen können Verzerrungen der im Vakuum simulierten Potentialfläche diskutiert und ein konsistentes Bild der Lösungsmiteleinflüsse erarbeitet werden.

Die Berechnungen der Strukturen und zugehörigen Dipolmomente wurden von Sven Oesterling, Arbeitsgruppe Prof. Regina de Vivie-Riedle, durchgeführt. Details zu Methode und Parametern sind im Anhang Abschnitt A.2.5 dargestellt. Die Ergebnisse sind im oberen Teil der Abb. 3.6 veranschaulicht. Dargestellt sind die elektronischen Potentiale (farbige Oberflächen) sowie das zugehörige molekulare

Dipolmoment (hellblaue Pfeile) an ausgewählten Punkten der Potentialflächen des 5-m-HTI Z - Isomers. Gezeigt werden die Franck-Condon-Geometrie im Grundzustand FC sowie die angeregten Intermediate FC*, RS und MinZ. Darüber hinaus sind diese Ergebnisse für die elektronisch angeregte Struktur des Übergangszustands zwischen den Isomeren des Grundzustands TS(S₀)* dargestellt.

Es zeigen sich deutliche Verschiebungen im elektronischen System während der Entwicklung auf der angeregten Potentialfläche. Die resultierenden starken Änderungen des Dipolmoments entlang der Reaktionskoordinate lassen auf eine ungleiche Stabilisierung verschiedener Regionen der Potentialfläche durch die Wechselwirkung der Intermediate mit polaren Lösungsmitteln schließen. Infolgedessen ist eine Verzerrung der Potentialfläche des angeregten Zustands für polare Lösungsmittel zu erwarten sowie dementsprechende Änderungen der Reaktionsdynamik .

Im unteren Teil der Grafik ist zunächst in Schwarz ein schematisches Bild der aus [Nen10] bekannten Potentialflächen im Vakuum gezeigt. Durch Photoanregung wird das im Grundzustand mit $\mu_{S_0}^D = 2,1$ D kaum polare HTI- Molekül in den deutlich polaren Zustand FC* mit $\mu_{FC^*}^D = 6,5$ D überführt. Beide Dipolmomente sind im Wesentlichen entlang der Heteroatomachse vom Schwefel zum Carbonylsauerstoff gerichtet (vgl. Dipolvektoren Abb. 3.6 oben). Der mit der zentralen Doppelbindung eingeschlossene Winkel^x beträgt 59° bzw. 46° am Frank-Condon-Punkt im Grund- bzw. angeregten Zustand. Durch Umordnung des angeregten elektronischen System wird der relaxierte Zustand RS erreicht. Während die molekulare Struktur weiterhin planar und nahezu unverändert erhalten bleibt, steigt das elektronische Dipolmoment auf $\mu_{RS}^D = 9,4$ D an und dreht in Richtung der Längsachse des Moleküls. In Vakuum besteht in diesem Bereich der angeregten Potentialfläche kein Minimum, sodass der Zustand RS in unpolaren Lösungsmitteln in der Reaktionsdynamik nicht sichtbar wird.

Zum Erreichen des Minimums MinZ ist eine beginnende Rotation des Stilbenteils um die zentrale Doppelbindung aus der Ebene der koplanaren Grundzustandskonfiguration mit gleichzeitiger Pyramidalisierung^{xi} erforderlich. Das globale Minimum der angeregten Potentialfläche des Z - Konformers MinZ entspricht dem im alten Modell (siehe Abschnitt 3.1.2) mit CTC bezeichneten Zustand, der den Hauptanteil der Fluoreszenz hervorbringt. Entgegen früheren Vermutungen besteht aufgrund des geringen Torsionswinkels keine vollständige Auslöschung des Doppelbindungscharakters und somit keine Entkopplung des Hemistilben- vom Hemithioindigoteil. Ähnlich den vorangegangenen Intermediaten bleiben für diese Geometrie Valenzladungen hauptsächlich am Stilbenteil lokalisiert. Das molekulare Dipolmoment $\mu_{MinZ}^D = 8,9$ D

^x Für eine schematische Darstellung siehe Abschnitt 3.2.5 Tab. 3.4.

^{xi} Die Pyramidalisierung entspricht einem Abknicken des Stilbenteils relativ zur zentralen Doppelbindung in der Stilbenebene. Für eine schematische Darstellung siehe [Nen10].

ist gegenüber dem stark polaren Intermediat RS leicht reduziert. Es steht mit 31° weiterhin im spitzen Winkel zur zentralen Doppelbindung, wie alle bisher diskutierten Dipolmomente der Intermediate des angeregten 5-m-HTI Z-Isomers.

Die wesentliche Änderung erfolgt mit dem Barrierenübergang vom MinZ in Richtung der konischen Durchschneidung CoIn. Die zunehmende Rotation um die zentrale Doppelbindung führt zum totalen Zusammenbruch der Delokalisierung, wobei Elektronen des HOMO nahezu komplett am Thioindigoteil lokalisiert werden. Diese elektronische Konfiguration steht in starkem Gegensatz zu den Konfigurationen aller weiteren hier diskutierten Zustände der angeregten Potentialfläche, die jeweils einen Elektronenüberschuss am Stilbenteil aufweisen. Im Zustandsbild lässt sich dieser Effekt durch vermiedene Überschneidung („avoided crossing“) der angeregten Zustände S_1 und S_2 erklären, wie in Abb. 3.6 anhand der gestrichelten Potentialflächen im grün hinterlegten Bereich der Region V dargestellt. Mit fortschreitender Torsion um die zentrale Doppelbindung erfolgt eine Annäherung der Potentialflächen des ersten und zweiten angeregten Zustands. Im Bereich der 90° Stellung und darüber hinaus erfolgt der Übergang vom S_1 - zu einem S_2 -gearteten Charakter der Elektronenverteilung innerhalb der niedrigsten angeregten Potentialfläche. Damit einhergehend erfolgt eine starke Änderung des Dipolmoments, da sich die Ladungsverteilungen der beiden angeregten Zustände grundlegend unterscheiden. Es resultiert eine Umkehr des Dipolmoments im Bereich der Barriere zwischen Minimum MinZ und konischer Durchschneidung CoIn, wo das angeregte Molekül in den Grundzustand überführt wird.^{xii}

Stellvertretend für die transienten Spezies des S_2 -gearteten elektronischen Zustands ist in Abb. 3.6 die für den Grundzustand S_0 optimierte Geometrie des Übergangszustand TS(S_0) vom Z- zum E-Isomer, überführt in den elektronisch angeregten Zustand als TS(S_0)* gezeigt. Das Dipolmoment des TS(S_0)* zeigt bei einem ähnlich hohem Betrag wie im Minimum MinZ vom Thioindigo- zum Stilbenteil des Moleküls. D.h. es kehrt sich aufgrund des S_2 -gearteten elektronischen Charakters des TS(S_0)* gegenüber den S_1 -artigen Zustände RS und MinZ nahezu um. Aufgrund der Molekülstruktur ist die dazu erforderliche Ladungsverschiebung hauptsächlich über die Brücke der zentralen Doppelbindung zu erwarten. Daraus lässt sich auf eine Region der Potentialfläche (Region V) zwischen den Intermediaten MinZ und TS(S_0)* schließen, in welcher das angeregte 5-m-HTI nahezu kein Dipolmoment besitzt. Rechnungen bestätigen diese neutrale Region beim Umlappen des Dipolmoments. Zwischen dem Minimum MinZ und dem Konversionsbereich TS liegend fällt der Bereich des verschwindenden Dipolmoments (Region V) mit der reaktionskontrollierenden Barriere ΔG^\ddagger zusammen.

^{xii} Zwar sind die einzelnen Punkte der konischen Durchschneidung bzw. des in [Nen10] detailliert analysierten Saums im Wesentlichen unpolar. Der dafür notwendige Ladungsausgleich erfolgt jedoch durch ein der Torsion nachgeordnetes Pyramidalisieren und Verkippen des Stilbenteils relativ zur zentralen Doppelbindung. Demzufolge wird das für die Diskussion relevante Intermediat mit starkem Dipolmoment entgegen der MinZ-Konfiguration zeitweilig erreicht.

3. Kombinierte Lösungsmittel- und Substituentenstudie an 5-Methyl-HTI

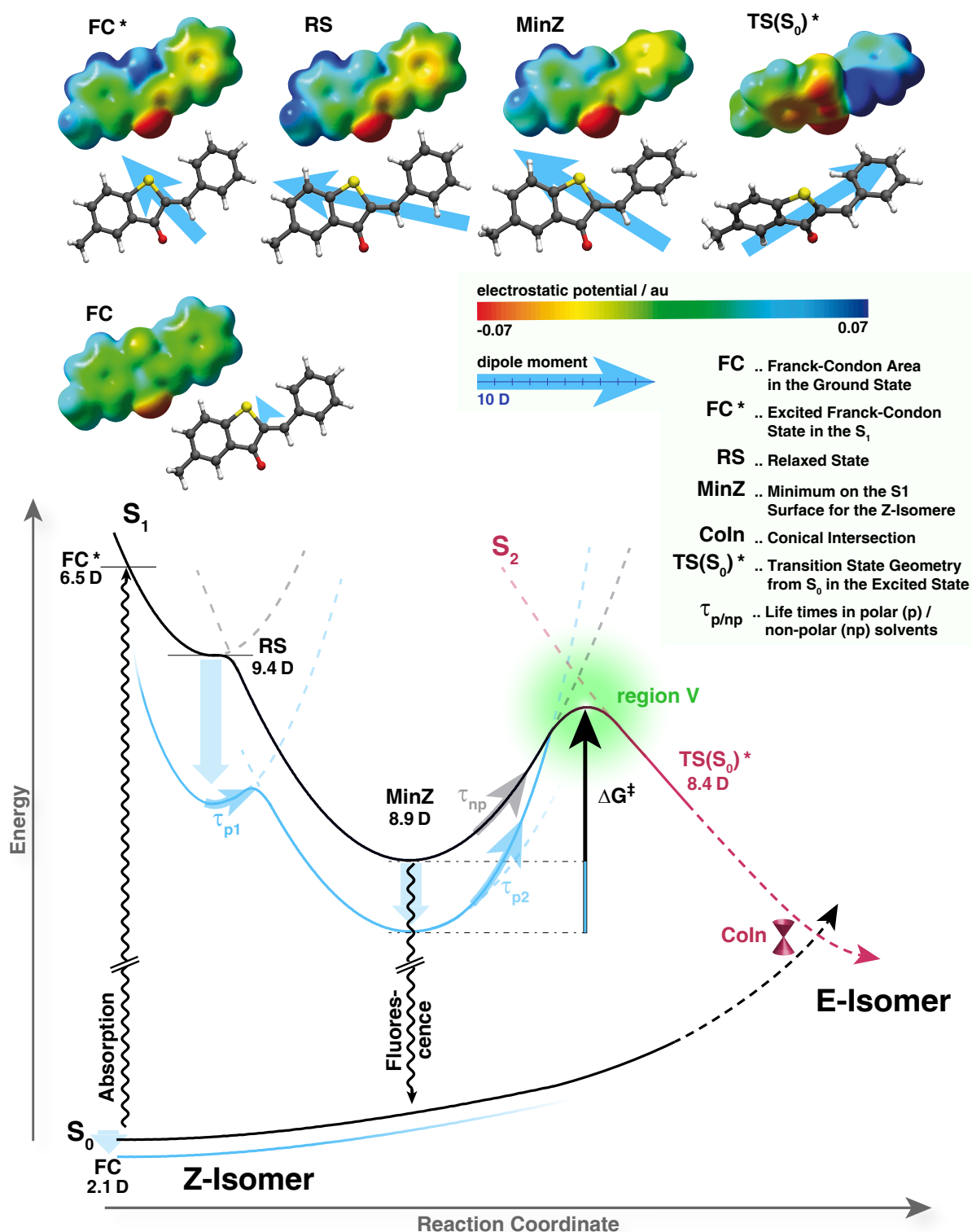


Abbildung 3.6.: Erweiterung des etablierten HTI - Reaktionsmodells unter Berücksichtigung der Dipolmomente an relevanten Punkten der Potentialflächen. Im oberen Teil der Grafik sind die elektronischen Potentiale auf der Isofläche bzgl. der Elektronendichte farbskaliert dargestellt. Darunter finden sich die molekularen Strukturen mit Dipolektoren (maßstabsgerecht und schwerpunktszentriert). Im unteren Teil der Grafik ist das Reaktionsschema veranschaulicht (schwarz), welches anhand quantenchemische Rechnungen zu unsubstituiertem 5-m-HTI in Vakuum erarbeitet wurde. Hellblau dargestellt ist die durch den Einfluss polarer Lösungsmittel verformte Potentialfläche.

3.2.4. Das erweiterte Reaktionsmodell

Die experimentell beobachteten Lösungsmittelabhängigkeiten lassen sich anhand der verschiedenen Dipolmomente des HTI-Moleküls entlang der photophysikalischen Reaktionskoordinate erklären.

In unpolaren Lösungsmitteln erfolgt keine Stabilisierung polarer Zustände und die Reaktionsdynamik ist unabhängig vom Lösungsmittel. Darüber hinaus ist eine geringfügig Stokesverschiebung der Emission zu erwarten, während die Barriere ΔG^\ddagger von vergleichsweise geringer Höhe einen zügigen Zerfall des angeregten Zustands erlaubt.

Die photophysikalische Reaktion in unpolaren Lösungsmitteln im Detail: Nach der Anregung durch Photoabsorption folgt eine schnelle Relaxation aus dem Franck-Condon-Zustand FC^* zum Minimum $MinZ$ der Potentialfläche des angeregten Zustands. Die geringfügige Stabilisierung des $MinZ$ aufgrund der niedrigen dielektrischen Konstante bewirkt nur eine kleine Stokesverschiebung, wie in den Experimenten in Abschnitt 3.2.1 beobachtet. Es ist keine Verweildauer im Zustand RS zu erwarten, wie in den zeitaufgelösten Messungen des Abschnitt 3.2.2 beobachtet und laut [Nen10] gefordert. Aus dem intermediären Zustand $MinZ$ wird über eine Barriere ΔG^\ddagger die Konversionsregion TS erreicht. Im sich anschließenden Bereich der konischen Durchschneidung $CoIn$ erfolgt der unmittelbare Übergang vom angeregten in den Grundzustand. Ohne Absenkung des Minimums $MinZ$ ist nur eine kleine Barriere ΔG^\ddagger zu überwinden. Infolgedessen ist die photophysikalische Reaktion bereits nach etwa 50 ps abgeschlossen.

In polaren Lösungsmitteln bewirkt die Stabilisierung der intermediären Zustände durch das Medium eine wesentliche Änderung der Reaktionsdynamik in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität. Allein die deutlichen Verschiebungen der stationären Emissionsspektren in Abschnitt 3.2.1 zeigen die signifikante Stabilisierung des Zustands $MinZ$, welche die Reaktion entscheidend beeinflusst. Für die nachfolgende Diskussion der Potentialflächenanpassung im Dielektrikum ist zu beachten, dass das permanente Dipolmoment des Lösungsmittels nur träge durch Rotation^{xiii} der Lösungsmittelmoleküle den ultraschnellen elektronischen Änderungen des angeregten HTI folgt.

Die Erläuterungen im Detail:

Die einzelnen Regionen der Potentialflächen werden gemäß dem Dipolmoment des Intermediats in Wechselwirkung mit dem polaren Lösungsmittel energetisch abgesenkt [Lip55, MKK55, MKK56, McR57]. Durch die träge nachfolgende Anpassung des Lösungsmittelkäfigs bedeutet dies für die Grundzustandsabsorptionsbande allerdings eine nur geringfügige bathochrome Verschiebung. Da die Anregung aus dem wenig polaren Grundzustand erfolgt, leistet die nur geringfügig umorientierte Lösungsmit-

^{xiii} Diese erfolgt je nach Größe der Lösungsmittelmoleküle etwa auf der Zeitskala von 10 ps.

telumgebung kaum einen Beitrag zur Stabilisierung des FC*, wenngleich instantan nach der Photoabsorption ein stark polares Intermediat des 5-m-HTI vorliegt.

Mit der Besetzung des angeregten Zustands beginnt die Ausrichtung des Lösungsmittelkäfigs zum Dipolmoment des angeregten 5-m-HTI. Nach einer ersten Anpassung des Lösungsmittelkäfigs nach Photoanregung erfolgt keine größere Reorientierung der Lösungsmittelmoleküle, aufgrund der annähernd parallelen Orientierung der Dipolvektoren der 5-m-HTI Intermediate des elektronisch S₁-gearteten, angeregten Zustands.

Anhand der Stabilisierung der S₁-Zustände lässt sich zunächst das Auftauchen der zusätzlichen Komponente der transienten Absorption in polaren Lösungsmitteln erklären. Die exzessive Absenkung einzelner sehr polarer Regionen wie dem relaxierten Zustand RS führt zur Herausbildung zusätzlicher lokaler Minima. Darüber hinaus wird auch das globale Minimum der angeregten Potentialfläche des Z-Konformers aufgrund des beträchtlichen Dipolmoments $\mu_{\text{MinZ}}^D = 8,9 \text{ D}$ deutlich abgesenkt. Dies zeigt insbesondere die Spektralverschiebungen der induzierten Absorption (hypsochrom) des angeregten Zustands und der Emission (bathochrom) mit gleicher Energiedifferenz gegenüber Messungen in unpolaren Lösungsmitteln.^{xiv}

Der stärkste Einfluss des Lösungsmittels wird auf den ratenbestimmenden Schritt der Isomerisation, den mit einer Umkehr des Dipolmoments verbundenen Barrierenübergang, beobachtet. Die Region V der Potentialfläche mit verschwindendem Dipolmoment der HTI-Intermediate wird entgegen allen anderen, stark polaren Bereichen des angeregten Zustands nicht energetisch abgesenkt. Der Absolutwert der potentiellen Energie bleibt hier unverändert, während die relative aufzubringende Aktivierungsenergie

$$\Delta G^\ddagger = E_V - E_{\text{MinZ}}$$

aufgrund der Absenkung des MinZ steigt. Folglich verlangsamt sich der Zerfall des angeregten Zustands mit steigender Polarität des Lösungsmittels zunehmend.

Innerhalb dieses Reaktionsmodells lässt sich das teilweise abweichende Verhalten in DCM gegenüber anderen polaren Lösungsmitteln anhand molekularer und induzierter Anteile des effektiven Dipolmoments erklären. Im Gegensatz zur trägen rotativen Ausrichtung des gesamten Lösungsmittelmoleküls reagieren die Valenzelektronen der Halogene ohne Zeitverzögerung auf die Änderungen der Elektronenverteilung im HTI-Molekül. D.h. während sich die Orientierung des molekularen Dipolmoments träge an die Ladungsverschiebungen des angeregten HTI anpasst, erfolgt eine Adaption des induzierten Dipols instantan. Der dynamischen Anteil des effektiven Dipolmoments von DCM bewirkt eine stark bathochrome Verschiebung des

^{xiv} E ine ausführliche Erläuterung der spektral entgegengesetzten Verschiebung von transientser Absorption und Emission aufgrund einer Stabilisierung des mittleren Zustands in einem Dreizustandssystem findet sich in [Led14].

Grundzustandsabsorptionsspektrums und ein besonders ausgeprägtes Erscheinen des zusätzlichen Zustands RS. Die Fluoreszenz ist ebenfalls deutlich kurzwelliger als beispielsweise in Aceton aufgrund des höheren effektiven Dipolmoments. Allerdings zeigt die zusätzliche Stabilisierung des Minimums MinZ durch das induzierte Dipolmoment keinen Effekt auf die Lebensdauer τ_{Barriere} . Während der Ladungstransfer innerhalb des HTI-Moleküls beim Anlaufen gegen die Barriere gegen das externe Feld der orientierten Lösungsmitteldipole arbeitet, verschwindet der Polarisierbarkeits-Anteil des elektrischen Felds dynamisch mit der Elektronenverschiebungen am HTI. Die effektiv zu überwindende Barrierenhöhe und damit Lebensdauer in der Potentialmulde MinZ werden von der Polarisierbarkeit des DCM nicht beeinflusst.

Schlussendlich zeigt das Modell, warum die Viskosität für die Reaktionsdynamik im angeregten Zustand klein ist. Änderungen der Viskosität könnten allein die Geschwindigkeit stereochemischer Prozesse beeinflussen. Damit bleibt die Entwicklung des angeregten HTI im S_1 -gearteten Bereich der Potentialfläche durch Variationen der Viskosität unbeeinflusst. Sterische Molekülveränderungen finden im Wesentlichen während bzw. nach dem Übergang der Barriere vom MinZ zur konischen Durchschneidung statt (Hauptanteil der Rotation um die zentrale Doppelbindung bzw. Pyramidalisierung und Verkipfung). Dabei sind Pyramidalisierung und Verkipfung im Bereich der Potentialfläche nach dem Intermediat $TS(S_0)^*$ angesiedelt, wo die Reaktion durch den Gradient der Potentialfläche in Richtung konischer Durchschneidung stark getrieben ist. Allein die Anteile der Rotation um die zentrale Doppelbindung aus dem MinZ zur 90° -Geometrie am Barrierenwall sind möglicherweise sensitiv auf Viskositätsänderungen.

3.2.5. Kombinierte Substituenten- und Lösungsmittelstudie

Alle vorangegangenen Untersuchungen beschäftigen sich mit dem Einfluss des umgebenden Mediums auf die Photophysik des unsubstituierten 5-m-HTI. Zur Vollständigkeit wird in diesem Abschnitt die Vereinbarkeit des neu erarbeiteten Lösungsmittelmodells mit dem etablierten Verständnis des Substituenteneffekts überprüft. Diesbezüglich werden die experimentellen Untersuchungen des Grundkörpers durch stationäre und zeitaufgelöste Charakterisierungen der am Stilbenteil in *para*-Position substituierten Derivate in verschiedenen polaren Lösungsmitteln ergänzt. Für ein vollständiges Bild werden sowohl elektronenziehende als auch -schiebende Substituenten untersucht. Darüber hinaus werden an relevanten Punkten der Potentialfläche die Dipolmomente dieser ausgewählten 5-m-HTI-Derivate quantentheoretisch ermittelt und diskutiert.

Stationäre Untersuchungen

Die stationäre Charakterisierung wurde entsprechend dem Vorgehen in Kapitel 3.2.1 durchgeführt, für Details siehe A.2.1. Untersucht wurden das mit dem starken Elektronendonator substituierte Methoxy-Derivat (OMe) sowie die mäßig starke bzw. starke Elektronenakzeptorsubstitutionen Brom (Br) bzw. Cyano (CN), jeweils in den Lösungsmitteln Cyclohexan, Dichlormethan (DCM), Aceton und Dimethylsulfoxid (DMSO). Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Tab. 3.2 dargestellt.

Für jedes untersuchte Derivat zeigen die Wellenlängen der Absorptionsmaxima mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels eine geringfügige bathochrome Verschiebung, während sie für die Wellenlängen der Emissionsmaxima deutlich stärker ausfällt. Der für den 5-m-HTI Grundkörper beschriebene Trend zunehmender Stokesverschiebung mit zunehmender effektiver Lösungsmittelpolarität lässt sich für alle untersuchten Derivate feststellen.

Grau hinterlegt sind die Ergebnisse der Messungen im halogenhaltigen Lösungsmittel DCM, welches aufgrund von Polarisierungseffekten gegebenenfalls ein höheres effektives Dipolmoment als das molekulare Dipolmoment μ_{sol}^D besitzt. (Für eine ausführliche Darstellung siehe Abschnitt 3.2.1.) Der für das unsubstituierte 5-m-HTI diskutierte Polarisierbarkeitseffekt zeigt sich besonders ausgeprägt für die Wechselwirkung des DCM mit dem Methoxy-Derivat. Der Stokesverschiebung nach zu urteilen wirkt DCM und DMSO effektiv polarer als Aceton. Mit zunehmender Elektronenaffinität der Substituenten verringert sich diese überproportionale Stabilisierung des fluoreszierenden Zustandes.

In allen anderen Lösungsmitteln zeigt der Vergleich der unterschiedlich substituierten 5-m-HTI-Derivate jeweils einen deutlichen Anstieg der Stokesverschiebung mit zunehmender Elektronenaffinität der Substitution.

Permanent Dipole Moment of Solvents				
Substitution	Cyclohexane	DCM	Acetone	DMSO
para OMe				
Abs.Max.	440 nm	448 nm	444 nm	451 nm
Em.Max.	463 nm	518 nm	488 nm	498 nm
Stokes Shift	1130 cm⁻¹	3016 cm⁻¹	2031 cm⁻¹	2093 cm⁻¹
para H				
Abs.Max.	436 nm	440 nm	436 nm	443 nm
Em.Max.	461 nm	514 nm	503 nm	529 nm
Stokes Shift	1244 cm⁻¹	3272 cm⁻¹	3055 cm⁻¹	3670 cm⁻¹
para Br				
Abs.Max.	439 nm	443 nm	439 nm	444 nm
Em.Max.	469 nm	517 nm	512 nm	536 nm
Stokes Shift	1457 cm⁻¹	3231 cm⁻¹	3248 cm⁻¹	3866 cm⁻¹
para CN				
Abs.Max.	446 nm	449 nm	443 nm	449 nm
Em.Max.	477 nm	547 nm	542 nm	565 nm
Stokes Shift	1457 cm⁻¹	3990 cm⁻¹	4123 cm⁻¹	4573 cm⁻¹

Tabelle 3.2.: Wellenlänge der stationären Absorptions- und Emissionsmaxima sowie Stokesverschiebung von 5-m-HTI mit verschiedenen Substitutionen in diversen Lösungsmitteln. Die Substituenten (Spalten) sind nach steigender Elektronenaffinität geordnet. Die Lösungsmittel (Zeilen) sind nach aufsteigendem, permanenten Dipolmoment μ_{sol}^D ohne Beachtung eventuell zusätzlicher Polarisierbarkeit geordnet. Mit Zunahme des Lösungsmitteldipolmoments bzw. der Elektronenaffinität der Substituenten wird jeweils mit Ausnahme des halogeniden Lösungsmittels Dichlormethan (DCM) ein systematischer Anstieg der Stokesverschiebung beobachtet.

Zeitaufgelöste Untersuchungen

Um zu klären, ob die für den 5-m-HTI Grundkörper beschriebenen kinetischen Trends der Photoreaktion verallgemeinert werden können, wurden verschiedene Substituenten-Lösungsmittel-Kombinationen mittels transientser Absorption sowie Streak-Kamera-Fluoreszenzmessungen zeitaufgelöst charakterisiert. Es wurden die Substitutionen des stärksten Elektronendonators bzw. -akzeptors ausgewählt (OMe bzw. CN) und jeweils in einem unpolaren Lösungsmittel (Cyclohexan), einem stark polaren Lösungsmittel (DMSO) und dem halogenhaltigen DCM gemessen. Das experimentelle Vorgehen entspricht den in Abschnitt A.2.3 bzw. A.2.4 beschriebenen Methoden. Die Ergebnisse der Auswertung mittels globaler, multiexponentieller Datenanpassung der transienten Absorptionsänderung sowie der Änderung der Fluoreszenzintensität sind in Tab. 3.3 zusammengefasst.

3. Kombinierte Lösungsmittel- und Substituentenstudie an 5-Methyl-HTI

para Substitution	Cyclohexan		DCM			DMSO		
	τ_0	τ_{np}	τ_0	τ_{p1}	τ_{p2}	τ_0	τ_{p1}	τ_{p2}
OMe	0,2 ps	9 ps	1,2 ps	5 ps	12 ps	1,8 ps	10 ps	30 ps
H	4,5 ps	60 ps	1,4 ps	32 ps	216 ps	0,3 ps	4 ps	590 ps
CN	4,4 ps	180 ps	1,3 ps	30 ps	9000 ps	3 ps	220 ps	6000 ps

Tabelle 3.3.: Ergebnisse der zeitaufgelösten Absorptions- und Fluoreszenzmessungen an in *para*-Position des Stilbenrests substituierten 5-m-HTIs in verschiedenen aprotischen Lösungsmitteln. τ_{np} bzw. τ_{p2} bezeichnet die Zerfallszeit der Hauptemissionskomponente. Diese stimmte in allen untersuchten Fällen näherungsweise mit der längsten Dynamik der induzierten Absorption des ersten angeregten Zustands überein. Weitere Zeitkonstanten der transienten Absorptionsänderung sind als τ_0 bzw. τ_{p1} angegeben.

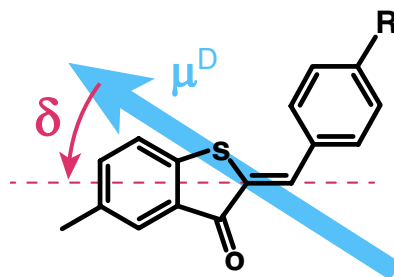
Während in unpolaren Lösungsmitteln die transienten Absorptionsdaten unabhängig von der Substitution des 5-m-HTI-Moleküls eine zweiphasige Entwicklung aufweisen, sind für die Anpassung der Dynamik des angeregten Zustands in polaren Lösungsmitteln stets drei Zeitkonstanten notwendig. In allen Lösungsmitteln wurde für die Methoxy-Substitution (Elektronendonator) eine stark beschleunigte Entvölkerung des angeregten Zustands gegenüber unsubstituiertem 5-m-HTI nachgewiesen, während für die Substitution mit der Cyano-Gruppe (Elektronenakzeptor) der gegenteilige Effekt beobachtet wurde. Folglich bestätigen sich innerhalb eines Lösungsmittels die Aussagen des etablierten Substituentenmodells (ausführlich vorgestellt in Abschnitt 3.1.2).

Weiterhin zeigen alle substituierten 5-m-HTI-Systeme in polaren Lösungsmitteln eine stark verlangsamte Photophysik, was mit der Reaktionsmodellerweiterung bezüglich des Lösungsmittelleffekts übereinstimmt.

Quantenchemische Rechnungen

Entsprechend den Untersuchungen des unsubstituierten 5-m-HTI in 3.2.3 wurden für das Methoxy- sowie Cyano-Derivat die molekularen Dipolmomente an wichtigen Punkten der Potentialfläche bestimmt. (Ausführungen zur Methode siehe A.2.5) Die errechneten Dipolmomente in Betrag und Richtung sind in Tab. 3.4 angegeben.

Alle Intermediate der untersuchten 5-m-HTI-Derivate weisen im angeregten Zustand starke bis sehr starke Dipolmomente auf. Insbesondere der relaxierte Zustand RS besitzt für alle Derivate das höchste Dipolmoment aller untersuchten Punkte der elektronisch S_1 -gearteten angeregten Potentialfläche. Folglich ist die Beobachtung eines entsprechenden Intermediats aufgrund exzessiver Stabilisierung durch polare Medien plausibel, analog der Interpretation in 3.2.3 zum 5-m-HTI-Grundkörper.



<i>para</i> - Subst.	FC (S_0)		FC* (S_1)		Transiente Zustände					
					RS		MinZ		TS(S_0)*	
OMe	3,1 D	72°	7,0 D	3°	9,7 D	36°	8,9 D	41°	10,3 D	154°
H	1,4 D	59°	6,5 D	46°	9,4 D	26°	8,9 D	31°	8,4 D	148°
CN	6,0 D	27°	11,5 D	71°	14,7 D	2°	14,3 D	6°	4,7 D	144°

Tabelle 3.4.: Molekulare Dipolmomente μ^D in Betrag und Winkel δ (relativ zur zentralen C=C Doppelbindung, siehe Schema) des 5-m-HTI mit verschiedenen *para*-Substitutionen an wichtigen Punkten der Potentialfläche des angeregten Zustands. Die Bezeichnungen der Intermediate entsprechen den in Abb. 3.6 spezifizierten Zuständen.

Aus den Ergebnissen der theoretischen Untersuchung ist das Umklappen des Dipolmoments aller Derivate im Bereich der Barriere, d.h. zwischen dem Minimum MinZ und der Konversionsregion TS, besonders hervorzuheben. Diese für das erweiterte Reaktionsmodell unerlässliche Richtungsumkehr des Dipolmoments bleibt für alle Substituenten erhalten. Damit ist die Grundvoraussetzung des erweiterten Reaktionsmodells für die untersuchten substituierten 5-m-HTI-Derivate bestätigt. Die Stabilisierung der in allen Fällen stark polaren Region MinZ in Kombination mit dem unpolaren Übergangsbereich führt zur bereits diskutierten Zunahme der effektiven Barrierenhöhe und infolgedessen zur Verlangsamung der photophysikalischen Reaktion.

Interpretation

Grundsätzlich können alle Trends des unsubstituierten 5-m-HTI für die substituierten Systeme anhand stationärer und zeitaufgelöster spektroskopischer Untersuchungen sowie quantenchemischer Rechnungen bestätigt werden. Neben diesen Übereinstimmungen zeigen die unterschiedlich substituierten Photoschalter Abweichungen in der Lösungsmittelsensitivität.

So bestätigt sich zwar qualitativ die Verlangsamung der Photoreaktion für das Methoxy-Derivat in polarer Umgebung, diese ist jedoch wesentlich schwächer ausgeprägt als für das unsubstituierte 5-m-HTI. Obwohl die Dipolmomente des angeregten

Methoxy-Derivates dem Grundkörper vergleichbare Werte annehmen, ist in polaren Lösungsmitteln eine dreifach schwächere Verlangsamung des Barrierenübergangs im angeregten Zustand zu beobachten. Ursache für diese geringere Sensitivität der Reaktionsdynamik des 5-m-HTI-*para*-OMe gegenüber Verzerrungen der Potentialfläche durch Lösungsmiteleinflüsse ist möglicherweise die generell schnellere Reaktion.

Vermutlich erlaubt während der ultraschnellen Photoreaktion überschüssige vibronische Energie aus unvollständiger Thermalisierung ein schnelleres Überwinden der Barriere zur Konversionsregion TS. [Bru09, Bru10] Möglicherweise verändert sich auch die energetische Absenkung der transienten Zustände in polaren Lösungsmitteln auf der kurzen Zeitskala. Der damit zunehmende Überschuss virbronischer Energie wirkt der Verlangsamung durch die wachsende Barrierenhöhe angesichts des abgesenkten Minimums MinZ entgegen. Eventuell sind auch zusätzliche Veränderungen der Energielandschaft, die in dem vorgestellten einfachen Modell nicht enthalten sind, in Betracht zu ziehen. [Mae14]

Das Elektronenakzeptor (CN) substituierte System verhält sich im Vergleich zu nativem 5-m-HTI mit einer 30- bis 50-fach stärkeren Verlangsamung deutlich sensibilisiert gegenüber der Lösungsmittelpolarität. Anhand des berechneten Dipolmoment des Minimums MinZ mit $\mu_{\text{MinZ}} = 14,3 \text{ D}$ lässt sich auf eine starke Stabilisierung des Minimums MinZ und damit eine ausnehmend hohe Barriere schließen. Durch die Änderung der Verweildauer im angeregten Zustand um mehr als eine Größenordnung gewinnen möglicherweise andere Zerfallsprozesse auf der Zeitskala von mehreren Nanosekunden an Bedeutung. Hinweise auf destruktive Prozesse konnten anhand der stationären Kontrollmessungen vor und nach längerer Belichtungszeit (beispielsweise während eines zeitaufgelösten Experiments) gefunden werden.^{xv}

Die unterschiedlich stark ausgeprägte Sensibilität der verschiedenen substituierten 5-m-HTI-Verbindungen auf die Polarisierbarkeit des Lösungsmittels DCM lassen sich auf die jeweiligen Zeitskalen der Photoreaktion zurückführen. Während der ultraschnellen Bewegung des Methoxy-Derivats auf der Potentialfläche des angeregten Zustands leistet die zusätzliche Polarisierbarkeit, mit einer instantanen Anpassung an geänderte Elektronenverteilungen des gelösten 5-m-HTI-Derivates, einen wesentlichen Beitrag zur Stabilisierung der transienten Zustände. Mit zunehmender Elektronenaffinität des Substituenten verlangsamt sich die Entwicklung im angeregten Zustand. Die Rotation der polaren Lösungsmittelmoleküle kann den Änderungen des 5-m-HTI-Dipolmoments besser folgen und der Anteil des permanenten Dipolmoments μ_{sol}^D zur Stabilisierung der Potentialfläche steigt. Im Extremfall des Cyano-Komplexes mit einer Photoreaktion auf der Zeitskala mehrerer Nanosekunden

^{xv} Eine Verringerung der Absorption über das gesamte Spektrum sowie der Anstieg eines gleichmäßigen Streulichtuntergrunds in Kontrollmessungen nach Belichtung waren Anzeichen der Zerstörung gelöster Cyano-Derivate des 5-m-HTI.

haben polare Lösungsmittel mit ausschließlich permanenter Komponente ihr gesamtes Stabilisierungspotential entfaltet und die Stokesverschiebung in DCM reiht sich ein.

Für alle Substituenten zeigt sich der Effekt des induzierten Lösungsmitteldipols in DCM auf den relaxierten Zustand RS (siehe auch Abschnitt 3.2.2). Die instantan nach Photoanregung verfügbare Stabilisierung erzeugt im polarsten Bereich der elektronisch S_1 -gearteten Potentialfläche nahe dem Franck-Condon-Punkt ein lokales Minimum. Die zusätzliche Zeitkonstante in polaren Lösungsmitteln zeigt sich daher im halogenhaltigen DCM sehr deutlich.

4. Zusammenfassung

Ein besseres Verständnis von Photoreaktivität und Photostabilität molekularer Schalter und Farbstoffe ermöglicht die Optimierung von Materialeigenschaften auf molekularer Ebene wie etwa die Langzeitstabilität gegenüber ultravioletten und sichtbaren Anteilen des Sonnenlichts.

Die vorliegende Arbeit befasst sich zum einen mit der Photostabilität Thioindigo-basierter Farbstoffmoleküle. Im Gegensatz zum Grundchromophor des Indigos zeigt Thioindigo starke photoinduzierte Degradation. Allerdings kann auch für Thioindigo durch zielgerichtete Substitution am äußeren Phenylring bzw. durch protonendonierende Lösungsmittel eine um Größenordnungen verbesserte Photostabilität erwirkt werden. Der zugrunde liegende Relaxationsmechanismus nach Photoanregung wird anhand der spektroskopischen Untersuchungen dieser Arbeit an den Derivaten des Thioindigos DHTI, HMTI und DMTI sowie an Thioindigo in sauren Lösungsmitteln analysiert.

Zum anderen wird in dieser Arbeit der Reaktionsmechanismus von Hemithioindigo-Photoschaltern untersucht. Während ein etabliertes Modell die Substituenteneffekte beschreiben und erklären kann, wurden die Einflüsse der Lösungsumgebung bisher nicht ausführlich untersucht. Die systematische Charakterisierung des 5-m-HTI in verschiedenen aprotischen Lösungsmitteln anhand stationärer und zeitaufgelöster spektroskopischer Methoden erlaubt eine Erweiterung des bekannten Reaktionsmodells bzgl. der Lösungsmittelleffekte.

Die photophysikalischen Reaktionen beider Studien werden durch Prozesse im angeregten Zustand bestimmt, sodass sich zu deren Beobachtung Methoden der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie besonders eignen. Dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit das in **Teil (I)** beschriebene Streak-Kamera-Fluoreszenzexperiment entwickelt und aufgebaut, wobei ein Streak-Kamera-Fluoreszenzspektrometer mit der Möglichkeit des Einzelphotonenzählens sowie nachträglicher Jitterkorrektur realisiert wurde. Dabei konnte eine Zeitauflösung von 2 % des Messzeitbereichs erreicht werden. Zur Photoanregung wurde eine bestehende zweistufige nicht-lineare Frequenzkonversion um eine anschließende Frequenzverdopplung sowie die separate Erzeugung zweiter und dritter Harmonischer der Laserfundamentalen erweitert. Damit umfasst das zeitaufgelöste Fluoreszenzspektrometer durchstimmbare Anregungsimpulse im Wellenlängenbereich von 260 nm bis 640 nm.

(II) Der Relaxationsmechanismus von Thioindigo und Derivaten

Die Untersuchung des Relaxationsmechanismus wurde mittels verschiedener spektroskopischer Techniken mit dem Schwerpunkt der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie durchgeführt. Zunächst wurden die Absorptions- und Emissionseigenschaften der Thioindigo-basierten Derivate DHTI, HMTI und DMTI stationär charakterisiert. Die stationären Belichtungsexperimente zeigen eine höhere Photostabilität der Hydroxy-substituierten Systeme DHTI und HMTI, verbunden mit einer sehr geringen Fluoreszenzquantenausbeute unter 1 %. DMTI, das keine Hydroxygruppe enthält, zeigt dem Thioindigo vergleichbare Absorptions- und Emissionseigenschaften und geringe Photostabilität bei einer Fluoreszenzquantenausbeute von nahezu 100 %. Zeitaufgelöste Fluoreszenzexperimente ergaben Fluoreszenzlebensdauern der hydroxylierten Systeme DHTI und HMTI von 50 ps bzw. 35 ps, während das DMTI eine wesentlich längere Verweildauer im angeregten Zustand von 11 ns aufwies. Messungen der transienten Absorption im sichtbaren Spektralbereich bestätigten diese Zeitkonstanten. Dabei zeigen die transienten Absorptionsspektren von DHTI und DMTI starke Übereinstimmungen trotz eines Unterschieds in der Reaktionskinetik von mehr als zwei Größenordnungen.

Aus dem Vergleich der untersuchten Strukturen und ihrer jeweiligen Reaktionskinetik konnte als Voraussetzung der schnellen Relaxation ein Protonenübergang vom Substituent zur Carbonylgruppe innerhalb des starren Ringsystems des Thioindigo-Chromophors abgeleitet werden. Dabei wurde anhand der Charakterisierung des Hybridmoleküls HMTI eindeutig der Einzelprotonentransfer innerhalb einer Thioindigohälfte als Grundlage der schnellen Deaktivierung identifiziert. Quantenchemische Analysen von Modellmolekülen der untersuchten Thioindigoderivate DHTI und DMTI in der Gruppe von Prof. de Vivie-Riedle bestätigen diese Interpretation der experimentellen Ergebnisse. Erst durch den Protonenübergang wird das Erreichen einer konischen Durchschneidung und damit die schnelle strahlungslose Relaxation in den Grundzustand ermöglicht.

Zur weiteren Vertiefung des Verständnisses wurden zusätzlich stationäre Charakterisierungen und zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen an Thioindigo in sauren Lösungsmitteln vorgenommen. Dabei konnte eine Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute sowie der Fluoreszenzlebensdauer mit zunehmendem Säuregrad des Lösungsmittels beobachtet werden. Die Reduktion der Lebensdauer des Thioindigos im angeregten Zustand von 11 ns in Chloroform auf 300 ps in reiner Essigsäure zeigt die Möglichkeit einer beschleunigten Deaktivierung des angeregten Zustands durch eine protonendonierende Umgebung. Die detaillierte Auswertung der beobachteten spektroskopischen Effekte sowie der umfangreichen Literatur zur Photoreaktion von Thioindigo legt zudem eine Wasserstoffbrückenbildung des Lösungsmittels zum Carbonylsauerstoff nahe. Den zur Einleitung der schnellen Relaxation notwendigen Protonentransfer leistet offenbar eine anschließende Keto-Enol-Tautomerisierung.

Die experimentellen Ergebnisse zur Photostabilität von Thioindigoderivaten zeigen die Möglichkeit, durch Kombination geeigneter Protonendonatoren und -akzeptoren die Verweildauer im angeregten Zustand stark zu verringern. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit zerstörerischer photochemischer Prozesse enorm reduziert. Dieses Konzept eröffnet neue Strategien zur Photostabilisierung von Farbstoffen und kann zur Verbesserung des Designs synthetischer Farbstoffmoleküle dienen.

Ebenso zeigt die Deaktivierung des angeregten Zustands durch die Lösungsumgebung die Möglichkeit farbstofftechnischer Anwendung. Zwar ist die Reduktion der Lebensdauer durch intermolekularen Protonentransfer etwas geringer als bei der durch intramolekulare Protonen vermittelten Relaxation. Das hier in flüssiger Phase demonstrierte Verhalten ließe sich aber möglicherweise in assoziierter Form durch Vorausrichtung der protonendonierenden Gruppen verstärken und beispielsweise als Ansatz zur Verbesserung Polymer-basierter Kunststoffe und Lackmaterialien anwenden.

(III) Das erweiterte Reaktionsmodell des Hemithioindigo-Photoschalters

Zur Untersuchung der Lösungsmiteinflüsse auf die Photophysik der Hemithioindigo-Photoschalter wurde im dritten Teil der vorliegenden Arbeit der 5-m-HTI-Grundkörper in verschiedenen aprotischen Lösungsmitteln spektroskopisch charakterisiert. Anhand der stationären Spektren wurde mit höherer effektiver Polarität des Lösungsmittels eine zunehmende Stokesverschiebung (von 1244 cm^{-1} in unpolaren Medien zu 3670 cm^{-1} in DMSO) und folglich die Stabilisierung angeregter Zustände beobachtet. Zeitaufgelöste Fluoreszenzexperimente zeigten eine verlangsamte Reaktionskinetik mit zunehmendem Dipolmoment des Lösungsmittels von $\approx 50\text{ ps}$ in unpolaren Medien zu $\approx 590\text{ ps}$ in DMSO. Ergänzende Messungen der transienten Absorption ergaben für polare Medien eine zusätzliche Reaktionszeitkonstante auf der Zeitskala von etwa 10 ps . Alle in der Absorption beobachteten Kinetiken konnten anhand der zeitaufgelösten Fluoreszenzstudie dem angeregten Zustand zugeordnet werden. Diese Annahme des bekannten Reaktionsmodells bzgl. der Substitutionseffekte wurde damit erstmals experimentell bestätigt. Besonderes Augenmerk bei der Interpretation der experimentellen Ergebnisse lag auf der Diskussion verschiedener Beiträge zur Lösungsmittelpolarität (permanentes Dipolmoment sowie Polarisierbarkeit) und deren jeweilige Auswirkung auf Spektren und Reaktionskinetik für eine einheitliche Systematisierung der Photoreaktion in den untersuchten Lösungsmitteln. Anhand molekularer Dipolmomente der 5-m-HTI-Intermediate (quantenchemische Rechnungen der Gruppe von Prof. de Vivie-Riedle) wurden Veränderungen der Potentiallandschaft durch polare Medien erarbeitet. Zentrale Bedeutung kommt der Richtungsumkehr des molekularen Dipolmoments beim Übergang vom fluoreszierenden Zustand zum Bereich schneller interner Konversion zu. Aufgrund der dazu notwendigen Ladungsverschiebungen ergibt sich im Bereich der Barriere eine neutrale Region, in der das

Dipolmoment des angeregten 5-m-HTI verschwindet. Die Stabilisierung der übrigen stark polaren Zustände relativ zu dieser unpolaren Barriere erklärt die experimentell beobachteten Auswirkungen polarer Medien auf die Reaktionskinetik.

Abschließend wurde das anhand der Untersuchungen des Grundkörpers erarbeitete Verständnis des Lösungsmittelleffekts für Derivate des 5-m-HTI mit sowohl elektronenziehenden als auch -schiebenden Substituenten in *para*-Position überprüft. Stationäre Charakterisierung sowie zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen bestätigten die in der Lösungsmittelstudie am 5-m-HTI-Grundkörper beobachteten Trends. Auch für die untersuchten Substitutionen ergeben quantenchemische Rechnungen (Gruppe von Prof. de Vivie-Riedle) eine Richtungsumkehr des Dipolmoments zwischen dem fluoreszierenden Minimum und dem Bereich der konischen Durchschneidung. Demnach kann das in dieser Studie erarbeitete Verständnis der Lösungsmittelleffekte mit dem bekannten Reaktionsmodell nach dem Hammett-Konzept zu einem erweiterten Reaktionsmodell verbunden werden.

A. Material und Methoden

A.1. Kapitel 2: Indigo, Thioindigo und Derivate

A.1.1. Synthese

Die im Kapitel 2 untersuchten Moleküle Indigo und Thioindigo wurden von Sigma Aldrich (Taufkirchen, Deutschland) im höchsten zur Verfügung stehenden Reinheitsgrad von 95 % bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Dasselbe gilt für die zur Synthese aller weiteren Thioindigoderivate (schematische Übersicht siehe Abb. 2.5) notwendigen Chemikalien. Die Synthese der Thioindigoderivate DHTI, HMTI und DMTI wurden von Marc Dittmann in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Martin Engelhardt durchgeführt und ist in den Zusatzinformationen zu [Dit14b] sowie der Dissertation [Dit14a] im Detail beschrieben.

Die Synthesevorgänge lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Aus kommerziell erhältlicher Methoxybenzolsäure wurde über zwei Benzamid-Zwischenstrukturen das Hydroxythioindoxyl bzw. der Indoxylmethylether synthetisiert. Durch Oxidation wurden anschließend 4,4'-Dihydroxythioindigo (DHTI) bzw. 4,4'-Dihydroxythioindigo (DMTI) gewonnen entsprechend der in Abschnitt 2.1.2 beschriebenen Oxidation von Indoxyl zu Indigo. Das Monomethoxyderivat 4-Hydroxy-4'-Methoxythioindigo (HMTI) wurde durch teilweise Hydrolyse von DMTI gewonnen und anschließend mittels Dünnschichtchromatographie von den DMTI/DHTI-Fractionen getrennt.

A.1.2. Belichtungsexperiment zur Untersuchung der Photoisomerisation

Der zu untersuchende Farbstoff Thioindigo und dessen Derivate DMTI, DHTI, HMTI wurden in den Lösungsmitteln Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethylformamid (DMF), Chloroform (CHCl_3) und Benzol frisch gelöst und anschließend über zwei Stunden mit einem Perkeoprojektor (Zett, 150 W), ausgerüstet mit einem Gelbglassfilter (untere Transmissionsgrenze 466 nm), beleuchtet. Direkt vor und nach der Belichtung wurden Absorptionsspektren der Proben gemessen, um anhand von Absorptionsänderungen *trans* \rightarrow *cis*-Photoisomerisation nachzuweisen. Für eine ausführlichere Beschreibung siehe Zusatzinformationen zu [Dit14b].

A.1.3. Stationäre Absorptions- und Emissionsmessungen

Die Absorptionsmessungen wurden mit einem Perkin Elmer LAMBDA 750 Spektrometer an Standküvetten aus Quarzglas mit 1 cm bzw. 1 mm Schichtdicke aufgenommen. Die Emissionsmessungen wurden mit einem HORIBA Fluorolog3 Spektrofluorimeter durchgeführt. Für Messungen an Standküvetten aus Quarzglas der Schichtdicke 1 cm wurde die Einstellung RA (Right Angle), bei 1 mm die Einstellung FF (Front Face) verwendet (siehe Benutzerhandbuch [08a]).

Für die stationäre Charakterisierung von DHTI, HMTI und DMTI in Chloroform waren alle Proben genau auf eine optische Dichte von 0,15 bei der Anregungswellenlänge von 525 nm angepasst, um lineare Bedingungen und eine Vergleichbarkeit der Fluoreszenzintensitäten zu gewährleisten.

A.1.4. Parameter der zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen an DHTI, HMTI und DMTI

Als Anregung dienten linear polarisierte Femtosekundenimpulse bei 525 nm mit Energien von 80 nJ bis 300 nJ. Das Fluoreszenzsignal wurde mittels Achromaten unter 15° zur Anregungsstrahlrichtung und Polarisation im magischen Winkel eingesammelt. Zur Beobachtung von Lebensdauern im 10 ns Zeitbereich wurden Zeitfenster mit einer Gesamtlänge von 20,1 ns bzw. 32,2 ns und einer effektiven Zeitauflösung von ≈ 350 ps bzw. 400 ps verwendet. Für eine detaillierte Auflösung von Lebensdauern im 50 ps-Bereich wurden Zeitfenster mit einer Gesamtlänge von 0,91 ns und 0,48 ns genutzt. Die Messungen im 0,91 ns-Zeitfenster wurden im kontinuierlichen Aufnahmemodus (siehe 1.2.3) durchgeführt. Mit einer nachträglichen Jitterkorrektur wurden effektive Zeitauflösungen von 10 ps bis 15 ps erreicht. Die Aufnahmen im 0,48 ns-Zeitfenster erfolgten im Einzelmodus (siehe 1.2.3) mit nachträglicher Jitterkorrektur. Die effektive Zeitauflösung betrug 6 ps.

Für HMTI wurde zusätzlich eine zeitlich hochauflösende Messung im 124 ps-Zeitfenster durchgeführt. Im Einzelschussverfahren kombiniert mit Jitterkorrektur wurde hier eine Zeitauflösung von 4 ps erreicht. Es wurden typischerweise mehr als 5×10^4 Photonenergebnisse innerhalb einer Auflösungseinheitⁱ im Emissionsmaximum gezählt. Die Messzeit im kontinuierlichen Aufnahmemodus belief sich auf ca. 20 Minuten, im Einzelmodus auf ca. eine Stunde. Die zeitaufgelösten Spektren der Konformere wurden im Wellenlängenbereich von 510 nm bis 770 nm mit einer effektiven spektralen Auflösung von 20 nm aufgenommen. Die Messdaten wurden für die Auswertung jeweils in Kanäle mit Breite der spektralen Auflösung zusammengefasst und gemittelt. Die in Abb. 2.8 angegebenen Wellenlängen der Fluoreszenzzeitverläufe entsprechen der Zentralwellenlänge des Kanals mit maximaler Fluoreszenzintensität.

ⁱ Eine Auflösungseinheit entspricht einem zweidimensionalen Datenintervall mit der Breite des spektralen Auflösungsvermögens $\Delta\lambda$ und der Länge der zeitlichen Auflösung Δt .

Die Probenlösung wurde in Durchflussküvetten der Schichtdicke 0,5 mm aus Quarzglas umgepumpt, sodass ein vollständiger Austausch des Probenvolumens zwischen zwei aufeinander folgenden Anregungsimpulsen erfolgte. Dies gilt ebenso für die Messungen der transienten Absorption, die im folgenden Abschnitt beschrieben werden.

A.1.5. Messungen der transienten Absorption an DHTI und DMTI

Anregungs- und Abtastimpuls wurden ausgehend von Femtosekundenimpulsen (Pulsdauer ≈ 100 fs, Zentralwellenlänge ≈ 800 nm, Repetitionsrate 1 kHz) eines kommerziellen Titan:Saphir-Laserverstärkersystem (Spitfire Pro, Spectra Physics) erzeugt. Mittels eines zweistufigen non-kolinen parametrischen Verstärkers (NOPA) [Rie00] wurden die Anregungsimpulse zentriert bei 525 nm generiert. Die Absorptionsänderung der angeregten Probenlösung wurden mit einem relativ zur Anregung verzögerten Weißlichtimpuls (Abtastimpuls) abgefragt. Anregungs- und Abtastimpuls waren relativ zueinander im magischen Winkel [Lak10] polarisiert. Das Kontinuum des Abtastimpulses, welches in einer Kalziumfluoridscheibe erzeugt wurde [Hub01, Lai06], reichte von 340 nm bis 725 nm. Das von der Probenlösung transmittierte Licht des Abtastimpulses wurde von einer Multikanaldetektionseinheit mit einer spektralen Auflösung von 5 nm registriert. Bei einer maximalen Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abtastimpuls von 3,5 ns wurde eine Zeitauflösung von ≈ 100 fs erreicht.

Mittels eines mechanischen Choppers wurde jeder zweite Anregungsimpuls blockiert, um Schwankungen des Weißlichts zu erfassen und eine verbesserte Referenzierung der induzierten Absorptionsänderungen zu gewährleisten. Von den ermittelten Absorptionsänderungen wurden die Hintergrundsignale der transienten Absorption reinen Lösungsmittels nachträglich subtrahiert.

A.1.6. Quantenchemische Rechnungen zu DHTI und DMTI

Die quantenchemischen Berechnungen wurden von Sven Oesterling, Arbeitsgruppe Prof. Regina de Vivie-Riedle durchgeführt.

Alle Strukturen in Grund- (S_0) und angeregtem Zustand (S_1) wurden als zustandsgemittelte Molekülkonfigurationen beschrieben und mittels der CASSCF-Methodeⁱⁱ optimiert [WK85, KW85].

Alle Strukturen des angeregten Zustands und die zugehörigen Zustandsenergien wurden mit dem Programmpaket Molpro2010.1 [Wer10] und dem Basissatz 6-31G*

ⁱⁱ CASSCF – Beschreibung von Molekülkonfigurationen auf dem Level der Complete Active Space Self Consistent Field Theorie, welche sich im wesentlichen auf statische Elektronenkorrelationen beschränkt.

[DHP71, Fra82] berechnet. Dabei wurde ein aktiver Raum von (4,4) verwendet, welcher zwei π - sowie π^* -Orbitale enthält. Strukturen und Energien im Grundzustand wurden anhand der Dichtefunktionaltheorie (DFT) unter Verwendung der Austauschkorrelationsfunktion M062X [Zha05] mit dem Programmpaket Gaussian09 [Fri09] ermittelt. Für eine ausführliche Darstellung der Methoden siehe auch die Zusatzinformationen zu [Dit14b].

Da der Zusammenhang der Deaktivierung des angeregten Zustands und eines möglichen intramolekularen Protonentransfers untersucht werden sollte, wurde die Rotation um die zentrale Doppelbindung vernachlässigt. Modellsysteme des DHTI bzw. DMTI mit Substituierung einer Molekülhälfte an der zentralen Doppelbindung durch ein CH_2 -Fragment (siehe Abb. 2.10b) waren ausreichend, weil der zu untersuchende Protonenübergang innerhalb einer Molekülhälfte erfolgt. Im Anschluss daran wurde der für das DHTI-Modellsystem gefundene Protonentransfermechanismus für das vollständige DHTI-Molekül überprüft.

Die ermittelten Energien der einzelnen Strukturen relativ zum Franck-Condon-Punkt im Grundzustand sind in Tab. 2 der Zusatzinformationen zu [Dit14b] angegeben.

A.1.7. Präparation der Thioindigo - Farbstofflösungen mit Säurezugabe

Alle Experimente des Abschnitts 2.3 wurden mit kommerziell erworbenem Thioindigo durchgeführt. Für die Langzeitbelichtungsexperimente wurde ein Thioindigopräparat von Sigma Aldrich (Taufkirchen, Deutschland), für alle weiteren Messungen von TCI Europe N.V. (Eschborn, Deutschland) verwendet. Die zusätzlichen Beobachtungen an DMTI wurden an der verbleibenden Probenmenge der in Kapitel A.1.1 erläuterten Synthese vorgenommen.

Für die stationäre und zeitaufgelöste Untersuchung des Einflusses saurer Lösungsmittel auf die Eigenschaften des gelösten Thioindigos wurden Farbstofflösungen in reinem Chloroform sowie in Chloroform unter Zugabe von 100 Äquivalenten Essigsäure bzw. Trifluoressigsäure wie folgt präpariert. Es wurden 150 ml einer 0,23 mM Farbstofflösung in Chloroform angesetzt. Von dieser Stammlösung wurden jeweils 50 ml mit 65,8 μl Essigsäure bzw. 88,6 μl Trifluoressigsäure versetzt, um jeweils eine 23 mM Säurekonzentration zu erhalten. Die resultierenden Lösungen sowie die Stammlösung wiesen in einer Quarzglasküvette der Schichtdicke 1 mm bei 525 nm übereinstimmend eine optische Dichte von 0,18 auf. Es wurde während der Probenvorbereitung und der gesamten Handhabung der Farbstofflösungen auf geringstmögliche Belichtung der Proben geachtet.

Des Weiteren wurde Thioindigo in reiner Essigsäure (AA) sowie einfach deuterierter Essigsäure (dAA) analysiert, wobei die optische Dichte beider Farbstofflösungen bei 525 nm auf 0,12 über eine Schichtdicke von 1 mm angepasst war.

A.1.8. Parameter der zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen an Thioindigo

Die zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen wurden mit dem in Kap. 1 beschriebenen Streak-Kamerasystem durchgeführt. Alle Messungen wurden unabhängig wiederholt. D.h. Original- und Kontrollmessung wurden an verschiedenen Tagen mit unabhängig justiertem Experimentaufbau und unter Verwendung jeweils neu gelöster Proben durchgeführt.

Es wurden jeweils 50 ml der nach A.1.7 frisch hergestellten Farbstofflösungen aus einem lichtgeschützten Vorratsgefäß zirkular gepumpt. Die Schichtdicke der Durchflussküvette betrug 0,5 mm. Es wurde eine ausreichende Pumpgeschwindigkeit gewählt, die den vollständigen Austausch des Probenvolumens zwischen zwei aufeinander folgenden Anregungsimpulsen gewährleistete, sodass das Fluoreszenzexperiment stets an unbelichteter Farbstofflösung vorgenommen wurde. Als Anregung dienten linear polarisierte Femtosekundenimpulse bei 525 nm, fokussiert auf etwa 40 μm (FWHM) mit Energien von 50 nJ. Für die zeitaufgelösten Messungen an Thioindigo in reiner Säure wurden Anregungsenergien von 80 nJ bis 150 nJ genutzt. Das Fluoreszenzsignal wurde mit dem in Abschnitt 1.3.2 beschriebenen verbesserten Aufbau mit Luftspaltachromat, siehe Abb. 1.9 (B), unter magischem Polarisationswinkel eingesammelt.

Für die Chloroform-basierten Probenlösungen wurden zur Beobachtung der Lebensdauern im 10 ns-Bereich Zeitfenster mit einer Länge von 20,1 ns bzw. 32,2 ns verwendet. Aufgrund verschiedener Einstellung des Eintrittsspalts wurden für diese Zeitfenster effektive Zeitauflösungen zwischen 350 ps und 450 ps erreicht. Für eine detaillierte Auflösung der Lebensdauer im 100 ps-Bereich wurden Zeitfenster von 0,91 ns bzw. 0,48 ns jeweils in kontinuierlichem Aufnahmemodus (siehe 1.2.3) genutzt. Die effektive Zeitauflösung betrug 20 ps bzw. 10 ps, wobei letztere durch eine nachträgliche Jitterkorrektur (für Erläuterungen siehe Abschnitt 1.3.3) der Messdaten erhalten wurde.

Der Fluoreszenzverlauf von Thioindigo in reiner Säure wurde in den Zeitfenstern 1,74 ns, 0,91 ns und 0,48 ns mit Zeitauflösungen von 30 ps, 20 ps bzw. 12 ps aufgenommen.

Alle zeitaufgelösten Fluoreszenzspektren des Thioindigos wurden im Wellenlängenbereich von 540 nm bis 770 nm aufgenommen (effektive spektrale Auflösung 3 nm - 10 nm). Die Messdaten wurden jeweils innerhalb von Kanälen in der Breite der spektralen Auflösung zusammengefasst und gemittelt.

Iterative Anpassung multiexponentieller Fluoreszenzzerfälle

Für die Anpassung der multiexponentiellen Fluoreszenzzerfälle, gemessen in verschiedenen Zeitfenstern, war ein iteratives Vorgehen der Auswertung notwendig, wie im Folgenden am Beispiel Thioindigo in Chloroform erläutert wird.

Mittels globaler Anpassung nach dem Levenberg-Marquardt Algorithmus wurde in den Zeitfenstern von 20,1 ns bzw. 32,2 ns eine Lebensdauer von circa 11 ns ermittelt. Unter Vorgabe dieser Lebensdauer wurde in den Zeitfenstern von 0,91 ns bzw. 0,48 ns eine zusätzliche Lebensdauer etwas 100 ps gefunden. Anschließend wurden diese Ergebnisse iterativ verfeinert, d.h. die aus den kurzen Messfenstern gewonnene Zeitkonstante wurde für die Anpassung der Daten in den langen Zeitfenstern festgesetzt. Die dabei erhaltene evtl. veränderte Zeitkonstante im Nanosekundenbereich wurde wiederum für die kurzen Zeitfenster fixiert, um eine neuerliche Anpassung der kurzen Zeitkonstante vorzunehmen. Dieser Vorgang wurde abgebrochen, sofern sich keine weiteren Änderungen ergaben.

A.2. Kapitel 3: Die 5-Methyl-HTI - Photoschalter

A.2.1. Stationäre Absorptions- und Emissionsmessungen

Die stationären Charakterisierungen der 5-m-HTI - Photoschalter in verschiedenen Lösungsmitteln wurden analog dem Vorgehen in A.1.3 vorgenommen.

A.2.2. Präparation der 5-Methyl-HTI - Farbstofflösungen, Referenzspektren des Z - Isomers

Für die stationäre Charakterisierung des Lösungsmiteleinflusses auf die Photophysik von 5-m-HTI wurde der am Stilbenteil unsubstituierte Grundkörper in n-Hexan, Cyclohexan, Dodecan, Dichlormethan (DCM), 1,2-Dichlorethan (DCE), Aceton und Dimethylsulfoxid (DMSO) untersucht. Alle Proben wurden zur Untersuchung frisch in Lösung gebracht und im Dunkeln gehalten, um eine reine Z-Konformation zu gewährleisten. Die optische Dichte der Probenlösungen in 1cm Quarzglasküvetten wurde jeweils unter 0,15 gehalten, um Reabsorptionseffekte zu vermeiden. Direkt im Anschluss an den Lösungsvorgang wurde mit geringstmöglicher Integrationszeit und damit geringstmöglicher Belichtung ein Absorptionsspektrum aufgenommen. Für alle weiteren stationären sowie zeitaufgelösten Messungen wurden diese Absorptionsspektren als Referenzspektren des reinen Z-Isomers verwendet. Um unerwünschte Isomerisationseffekte während der Fluoreszenzanalyse auszuschließen, wurden direkt vor und nach den Fluoreszenzmessungen Absorptionsspektren aufgenommen und jeweils mit der Absorptionsreferenz verglichen. Da die thermische Rückreaktion des E- Isomers zum Z- Isomer im Grundzustand auf der Zeitskala von Stunden erfolgt, ist Isomerisation während der Fluoreszenzexperimente durch eine anschließende Kontrollmessung nachweisbar. Die in Abb. 3.3b dargestellten Emissionsspektren sind dem reinen Z-Isomer des unsubstituierten 5-m-HTI zuzuschreiben, da keine Abweichungen der Kontrollmessung vom Referenzspektrum festgestellt wurden.

A.2.3. Transiente Absorptionsmessungen an 5-Methyl-HTI

Transiente Absorptionsänderungen der untersuchten 5-m-HTI-Derivate wurden mit einem UV/Vis Pump-Probe-Aufbau aufgenommen. Anregungsimpuls (Pump) und das Weißlicht des Abtastimpulses (Probe) wurde aus Femtosekundenimpulsen eines nicht-kommerziellen Titan:Saphir-Laserverstärkersystems (Zentralwellenlänge 804 nm, Impulsdauer 90 fs, Repetitionsrate 1 kHz) generiert. Durch Frequenzverdopplung (SHG) wurde das Anregungslicht bei 402 nm mit Energien am Probenort zwischen 200 nJ und 400 nJ erzeugt. Das Kontinuum des Abtastimpulses von 350 nm bis 650 nm (Probe) wurde durch einen Weißlichtgenerationsprozess in einem Kalziumfluoridfenster erzeugt. Mit einer variablen Zeitverzögerung zwischen Anregungs- und Abtastlicht wurden beide Impulse auf den Probenort fokussiert. Dabei lag der Abtastimpuls mit einem Durchmesser von ca. 50 μm (FWHM) im Zentrum des zuvor angeregten Probenvolumens mit einem Durchmesser von ca. 150 μm (FWHM). Dadurch wird dem Spektrum des Abtastimpulses die charakteristische Absorption der angeregten Probe zum spezifischen Verzögerungszeitpunkt aufgeprägt. Um Signalartefakte durch Rotationsanisotropie auszuschließen, stehen die Polarisation von Anregungs- und Abtastlicht im magischen Winkel [Lak10] zueinander. Der transmittierte Anteil des Weißlichtkontinuums wurde mit einem Multikanaldetektorsystem aufgenommen. Durch den Vergleich mit dem transmittierten Spektrum ohne Anregungsimpuls ergaben sich die transienten Absorptionsänderungen. Für eine optimale Referenzierung wurde jeder zweite Anregungsimpuls mechanisch mittels eines Choppers geblockt, um langfristige Schwankungen des Abtastspektrums auszugleichen. Für einen Datenpunkt wurden zwischen 5000 und 15 000 Laserschüsse gemittelt und der gesamte Verzögerungsbereich von maximal 1300 ps zwischen Anregungs- und Abtastimpuls wurde mehrfach durchfahren. Die effektive Zeitauflösung betrug ca. 100 fs. Für die Auswertung wurde die Hintergrundabsorption des Lösungsmittels vom detektierten Signal abgezogen. Außerdem wurde die zeitliche Verzerrung des Weißlichtkontinuums mittels Sellmeierfit korrigiert, um einen einheitlichen Zeitnullpunkt für alle Abtastwellenlängen zu erhalten. Weitere Details zu Aufbau und Parametern des transienten Absorptionsexperiments finden sich in [Cor06, Spö02] und den dort angegebenen Referenzen.

A.2.4. Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen an 5-Methyl-HTI

Die zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen wurden mit dem in Kap. 1 beschriebenen Streak-Kamerasystem durchgeführt. Alle Messungen wurden unabhängig wiederholt. D.h. Original- und Kontrollmessung wurden an verschiedenen Tagen mit unabhängig justiertem Experimentaufbau und unter Verwendung jeweils neu gelöster Proben durchgeführt. Die große Anzahl der Messungen erstreckte sich dabei über einen Zeitraum von mehreren Monaten. Aufgrund der in Kapitel 1 beschriebenen

Weiterentwicklung des Streak-Kamera-Experimentaufbaus kamen verschiedene Fluoreszenzeinsammeltechniken zur Anwendung.

Für alle zeitaufgelösten Experimente wurde die Probenlösung durch eine Quarzglas-küvette (Schichtdicke 0,5 mm) gepumpt. Dabei wurde eine ausreichende Geschwindigkeit gewählt, um den vollständigen Austausch des Probenvolumens zwischen zwei aufeinanderfolgenden Anregungsimpulsen zu gewährleisten. Die Probenkonzentration war für die Fluoreszenzmessungen auf eine optische Dichte jeweils unter 0,15 angepasst, um nichtlineare Effekte zu vermeiden. Während aller zeitaufgelösten Messungen wurde die Probenlösung im Vorwärtsgefäß des Pumpkreislaufs mit einer Kaltlichtquelle (SCHOTT KL2500 LCD) durch einen 3 mm starken Gelbglasfilter (SCHOTT GG 475) belichtet, um eine Anreicherung des E-Isomers zu verhindern. Wie für die stationären Fluoreszenzmessungen beschrieben, wurden direkt vor und nach den zeitaufgelösten Untersuchungen Absorptionsspektren aufgenommen, um den Zustand der Probe zu kontrollieren.

Als Anregung dienten für alle zeitaufgelösten Fluoreszenzexperimente vertikal polarisierte Femtosekundenimpulse, zentriert bei 389 nm. Das Anregungslicht wurde auf einen Bündeldurchmesser von 20 μm bis 40 μm (FWHM) am Probenort fokussiert. Abhängig von der Konzentration der Probenlösung, der Fluoreszenzquantenausbeute und dem zu untersuchenden Zeitfenster wurden Anregungsimpulse mit Energie von 100 nJ bis 500 nJ verwendet. Für die Messungen an unsubstituiertem 5-m-HTI in Cyclohexan und dem Methoxy-Derivat in DCM sowie für die Erstmessungen in allen weiteren Lösungsmitteln wurde das Fluoreszenzsignal in Transmissionsrichtung mit dem reflektiven Mikroskopobjektiv Abb. 1.9 (A) eingesammelt. In den Kontrollmessungen (außer 5-m-HTI-*para*-H in Cyclohexan und 5-m-HTI-*para*-OMe in DCM) wurde der verbesserte Aufbau Abb. 1.9 (B) mit Luftspaltachromat und Polarisator im magischen Winkel genutzt. (Für Erläuterungen siehe Abschnitt 1.3.2.)

Zur Unterdrückung des Ramanstreulichts wurden je nach Stokesverschiebung des jeweiligen Lösungsmittels verschiedene Gelbglasfilter (GG400, GG420, GG435; SCHOTT) verwendet. Abhängig von der Stärke des Fluoreszenzsignals wurden Spaltbreiten von 30 μm bis 200 μm mit der entsprechenden spektralen Auflösung von 5 nm bis 30 nm gewählt. Fluoreszenzänderungen im Bereich mehrerer zehn Pikosekunden bis mehrerer Nanosekunden wurden typischerweise im kontinuierlichen Akquisitionsmodus (siehe 1.2.3) der CCD-Kamera aufgenommen. Die effektive Zeitauflösung belief sich dabei auf 200 ps bis 20 ps für die verwendeten Zeitfenster von 20,1 ns bis 0,9 ns. Für die Auflösung schneller Fluoreszenzdynamiken im Bereich weniger Pikosekunden wurde auf Einzelakquisition (siehe 1.2.3) der CCD-Kamera umgestellt und die Messdaten nachträglich einer Jitterkorrektur unterzogen. Damit konnte die effektive Zeitauflösung der 124 ps und 482 ps entsprechenden Fenster auf 3 ps bzw. 6 ps verbessert werden. Messungen im kontinuierlichen Modus dauerten für jedes Zeitfenster ca. 15 Minuten, während im Einzelmodus für eine ausreichende Statistik ca. 50 Minuten gemessen wurde.

A.2.5. Quantenchemische Rechnungen an 5-Methyl-HTI

Die quantenchemischen Berechnungen wurden von Sven Oesterling, Arbeitsgruppe Prof. Regina de Vivie-Riedle durchgeführt.

Alle Molekülstrukturen (außer den Übergangszustandsgeometrien TS) der Intermediate des 5-m-HTI sowie seiner Derivate wurden mit dem Programmpaket Gaussian09 [Fri09] optimiert. Alle weiteren Rechnungen wurden mit dem Paket Molpro2012.1 [Wer12] und dem Basissatz 6-31* [DHP71, Fra82] vorgenommen.

Die Strukturen wurden im Einzelnen wie folgt optimiert:

Die Grundzustandsgleichgewichtsgeometrie FC wurde mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) und dem Austauschkorrelationsfunktional b3lyp optimiert. Die Strukturen aller anderen Zustände wurden auf CASSCF - Niveauⁱⁱⁱ [WK85, KW85] optimiert. Dabei wurden die beiden Minima auf der S_1 - Potentialfläche mit einem aktiven Raum von (8,7) für die relaxierte, planarisierte Struktur RS, bzw. (12,11) für das Minimum MinZ ermittelt. Der Übergangszustand aus dem Grundzustand TS wurde anhand zustandsgemittelter Berechnungen unter Einbezug des Grundzustands S_0 und des ersten angeregten Zustands S_1 mit einem aktiven Raum von (2,2) bestimmt. In Abschnitt 3.2.5 wird die Struktur dieses Übergangszustands aus dem Grundzustand für die verschiedenen Derivate optimiert. Die angeregte Grundzustandsstruktur dient als Vergleichspunkt auf der angeregten Potentialfläche jenseits der S_1 - Barriere.

Anhand der Wellenfunktionen dieser optimierten Zustandsstrukturen wurden direkt die elektrostatischen Potentiale berechnet. Für die im Grundzustand optimierte Struktur des angeregten Franck-Condon-Punktes (FC*) wurde die Wellenfunktion anhand einer CASSCF-Rechnung [WK85, KW85] über einen aktiven Raum von (8,7) berechnet.

Die Dipolmomente wurden auf einem SS^{iv} - CASPT2^v - Niveau berechnet [CW00], wie im Programmpaket Molpro2012 implementiert. Dafür wurden erneut die Wellenfunktionen der bereits optimierten Zustandsstrukturen mit einer CASSCF - Rechnung über einen kleineren aktiven Raum von (2,2) berechnet.

ⁱⁱⁱ CASSCF – Beschreibung von Molekülkonfiguration auf dem Level der Complete Active Space Self Consistent Field Theorie, welche sich im wesentlichen auf statische Elektronenkorrelationen beschränkt.

^{iv} SS – Single State, d.h. es wurden keine Überlagerungen nahe beieinander liegender Zustände berücksichtigt, sondern die CASSCF - Wellenfunktionen der einzelnen Zustände direkt für die Berechnung der Dipolmomente mittels CASPT2 verwendet.

^v CASPT2 – Complete Active Space Perturbation Theory. Diese aufwendigere Simulation bezieht über das Modell des CASSCF hinaus dynamische Elektronenkorrelation mit ein.

B. Untersuchungen an 5-Methyl-HTI - Derivaten in Methanol

Die Lösungsmittelstudie in Kapitel 3 beschäftigt sich ausschließlich mit den Einflüssen aprotischer Lösungsmittel auf die Photophysik von 5-m-HTI-Schaltermolekülen. Darüber hinaus wurden weitere Messungen vorgenommen, die für eine eventuelle Weiterführung des Projektes in Tab B.1 zusammengefasst werden. Untersucht wurden neben dem 5-m-HTI-Grundkörper die *para*-Substitutionen Methoxy (OMe) und Cyano (CN), als jeweils stärkster Elektronendonator bzw. -akzeptor der vorgestellten Studie.

Die stationären Messungen wurden analog der Beschreibung in Abschnitt 3.2.1 durchgeführt. Die Methoden der zeitaufgelösten Untersuchungen sind detailliert in Abschnitt 3.2.2 beschrieben. Für die Streak-Kamera-Messungen des Methoxy-Derivats in Methanol erfolgte die Einsammlung des Fluoreszenzlichts ausschließlich mittels des Mikroskopobjektivs. Für alle anderen Lösungsmittel wurden die Kontrollexperimente am verbesserten Messaufbau mit achromatischer Sammellinse durchgeführt. Die experimentellen Messungen der transienten Absorption wurden von Teja Herzog in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wolfgang Zinth durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. B.1 dargestellt.

Methanol

<i>para</i> Subst	τ_0	τ_{p1}	τ_{p2}	λ_{max} (Abs. / Em.)		Stokes
OMe	0,4 ps	3 ps	8 ps	444 nm	501 nm	2560 cm ⁻¹
H	2 ps	10 ps	60 ps	438 nm	560 nm	5000 cm ⁻¹
CN	3 ps	12 ps	400 ps	447 nm	600 nm	5700 cm ⁻¹

Tabelle B.1.: Ergebnisse stationärer sowie zeitaufgelöster Absorptions- und Fluoreszenzmessungen an in *para*-Position des Stilbenteils substituiertem 5-m-HTI in Methanol.

τ_{p2} bezeichnet die Zerfallszeit der Hauptemissionskomponente. Diese stimmt in allen untersuchten Fälle weitgehend überein mit der längsten Dynamik der induzierten Absorption des ersten angeregten Zustands. Weitere Zeitkonstanten der transienten Absorption sind als τ_0 bzw. τ_{p1} angegeben. λ_{max} bezeichnet die Wellenlänge mit maximaler Absorption bzw. Emission der stationären Untersuchungen. Die resultierende Stokesverschiebung ist in der letzten Spalte angegeben.

Abbildungsverzeichnis

1.1.	Jablonski-Diagramm	2
1.2.	Zeitskalen zu beobachtender Phänomene für verschiedene Zeitauf- lösungsverfahren der Fluoreszenzspektroskopie	3
1.3.	Bauteile des Streak-Kamera- Systems	9
1.4.	Funktionsweise einer Single Sweep bzw. Drehfeldablenkung	12
1.5.	Operationsmöglichkeiten der Single Sweep Unit kombiniert mit der CCD-Detektion	14
1.6.	Photonenzählverfahren der Streak-Kamera- Detektion	16
1.7.	Aufbau des Streak-Kamera- Fluoreszenzexperiments	20
1.8.	Frequenzkonversionsmethoden für Anregungsimpulse im UV/Vis . . .	22
1.9.	Optischer Aufbau zur Erfassung des Fluoreszenzlichts	23
1.10.	Triggerjitter	28
1.11.	Veranschaulichung der Jitterkorrektur	30
1.12.	Verbesserung der Zeitauflösung mittels Jitterkorrektur	32
2.1.	Naturindigo der Historischen Farbstoffsammlung der TU Dresden . .	36
2.2.	Indigoverküpung	37
2.3.	Johann Friedrich Wilhelm Adolf von Baeyer	39
2.4.	Molekulare Strukturen von Indigo, Thioindigo und dem H- Chromophor	40
2.5.	Schematische Darstellung der Thioindigoderivate DHTI, HMTI und DMTI	41
2.6.	Photostabilität von Thioindigo und Derivaten	48
2.7.	Stationäre Charakterisierung von DHTI, HMTI und DMTI	50
2.8.	Zeitaufgelöste Fluoreszenzemission von DHTI, HMTI sowie DMTI . .	52
2.9.	Zeitaufgelöste Absorptions- und Fluoreszenzdaten der Thioindigoderivate	56
2.10.	Photoreaktion für DMTI/DHTI-Modellsysteme	59
2.11.	Stationäre Charakterisierung von Thioindigo in Säure bzw. unter Säurezugabe	67
2.12.	Zeitaufgelöste Fluoreszenzdaten von Thioindigo in Säure	73
2.13.	Photoreaktion des Thioindigo anhand der Quellenlage	75
2.14.	Interaktion der Thioindigo- Carbonylgruppe mit Carboxylgruppen des Lösungsmittels	77
3.1.	Schema der Photoisomerisation des 5-Methyl-HTI	83
3.2.	Etabliertes Reaktionsmodell der Z→E Photoisomerisation	84

3.3. Stationäre Charakterisierung von unsubstituiertem 5-m-HTI	89
3.4. Vergleich der zeitaufgelösten Absorptions- und Emissionsänderungen in unpolaren und polaren Lösungsmitteln.	92
3.5. Korrelation der Lebensdauer des angeregten Zustands an nativem 5-m-HTI mit dem Dipolmoment des Lösungsmittels	95
3.6. Erweiterung des HTI-Reaktionsmodells unter Einbezug der Lösungs- mitteleffekte	98

Tabellenverzeichnis

1.1. Datenstruktur einer dynamischen Photon-Counting-Datei	17
1.2. Parameter der Messzeitfenster des Streak-Kamera-Systems	26
2.1. Photoisomerisation von Indigo, Thioindigo und Derivaten	49
2.2. Abschätzung der radiativen sowie Fluoreszenzlebensdauer von DHTI und DMTI	51
2.3. Ergebnisse der Datenanpassung zeitaufgelöster Fluoreszenzexperimente	54
2.4. Photoisomerisation von Thioindigo und DMTI unter Säurezugabe . .	65
2.5. Fluoreszenzquantenausbeute, radiative sowie Fluoreszenzlebensdauer von Thioindigo unter Säurezugabe	69
2.6. Abschätzung der Fraktion während der zeitaufgelösten Messung ange- regter Moleküle für TI in Chloroform und unter Säurezugabe	71
2.7. Ergebnisse zeitaufgelöster Fluoreszenzmessungen an Thioindigo in Säure	72
3.1. Ergebnisse zeitaufgelöster Fluoreszenzmessungen an unsubstituiertem 5-m-HTI in verschiedenen aprotischen Lösungsmitteln.	94
3.2. Übersicht der Absorptions- und Emissionsmaxima sowie der Stokesver- schiebung von 5-m-HTI mit verschiedenen Substitutionen in diversen Lösungsmitteln	103
3.3. Ergebnisse der zeitaufgelösten Absorptions- und Fluoreszenzmessun- gen substituiertes 5-m-HTI in verschiedenen aprotischen Lösungsmitteln	104
3.4. Intermediäre Dipolmomente des substituierten 5-m-HTI	105
B.1. Ergebnisse der Untersuchungen an substituiertem 5-m-HTI in Methanol	123

Literatur

- [07] *Universal Streak Camera C5680 Series*. Hamamatsu Photonics K.K., System Division, Apr. 2007 (siehe S. 4, 11).
- [08a] *Fluorolog®-3 Spectrofluorometer, Operation Manual, Part number J81014 rev.D*. Horiba Jobin Yvon Inc. 3880 Park Ave., Edison, New Jersey 08820-3012, U.S.A., 2. Mai 2008 (siehe S. 114).
- [08b] *Guide to Streak Cameras*. Hamamatsu Photonics K.K., System Division, Apr. 2008 (siehe S. 10–12).
- [08c] *High Speed CCD Camera C9300-221*. Hamamatsu Photonics K.K., System Division, März 2008 (siehe S. 11, 13).
- [09] *NOPA Ultimate Fundamentals and Instructions*. AG Riedle, Lehrstuhl für Biomolekulare Optik, LMU München, März 2009 (siehe S. 21).
- [10] *Test Report Model C5680, Serial No. 030329*. Hamamatsu Photonics K.K., 23. März 2010 (siehe S. 10, 18, 26).
- [14] *Indigo*. Wikipedia. Foto: Shisha-Tom, Creative Commons Attribution-ShareAlike License, Page Version ID: 130451682. 22. Juni 2014 (siehe S. 36).
- [Ama11] A. AMAT, F. ROSI, C. MILIANI, A. SGAMELLOTTI und S. FANTACCI. *Theoretical and Experimental Investigation on the Spectroscopic Properties of Indigo Dye*. Journal of Molecular Structure. Molecular Spectroscopy and Molecular Structure 2010 A Collection of Papers Presented at the XXXth European Congress on Molecular Spectroscopy, Florence, Italy, August 29 - September 3, 2010. 993(1) (3. Mai 2011), S. 43–51 (siehe S. 43, 44).
- [And11] J. ANDRÉASSON et al. *All-Photonic Multifunctional Molecular Logic Device*. Journal of the American Chemical Society 133(30) (3. Aug. 2011), S. 11641–11648 (siehe S. 80).
- [Art72] E. G. ARTHURS et al. *Improvements in Picosecond Chronography. Proceedings of the X. International Congress of Ultra-High-Speed Photography*. X. International Congress of Ultra-High-Speed Photography. Nice (France), 25. Sep. 1972 (siehe S. 8).

- [Bae05] A. v. BAEYER. *Adolf von Baeyer's Gesammelte Werke. Herausgegeben zur Feier des siebenzigsten Geburtstages des Autors von seinen Schülern und Freunden.* Braunschweig: Friedrich Vieweg und Sohn, 1905 (siehe S. 39).
- [Bae83] A. BAEYER. *Ueber die Verbindung der Indigogruppe (Vierte Abhandlung).* *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.* Unter Mitarb. von K. H. WICHELHAUS und J. K. W. F. TIEMANN. Bd. 16. [s.n.] (Berlin), 1883, S. 2204 (siehe S. 38).
- [BE70] A. BAEYER und A. EMMERLING. *Reduktion des Isatins zu Indigoblau.* (3) (1870), S. 514–517 (siehe S. 38).
- [Bee65] H. BEENS, K. H. GRELLMANN, M. GURR und A. H. WELLER. *Effect of Solvent and Temperature on Proton Transfer Reactions of Excited Molecules.* *Discussions of the Faraday Society* 39 (1. Jan. 1965), S. 183–193 (siehe S. 76).
- [BLS71] D. BRADLEY, B. LIDDY und W. SLEAT. *Direct Linear Measurement of Ultrashort Light Pulses with a Picosecond Streak Camera.* *Optics Communications* 2(8) (Jan. 1971), S. 391–395 (siehe S. 8).
- [BN74] D. BRADLEY und G. NEW. *Ultrashort Pulse Measurements.* *Proceedings of the IEEE.* Bd. 62. März 1974, S. 313–345 (siehe S. 8).
- [Boy93] C. V. BOYS. *On Electric Spark Photographs; or, Photography of Flying Bullets, &c., by the Light of the Electric Spark.* *Nature* 47(1218) (2. März 1893), S. 415–421 (siehe S. 7).
- [BPW54] W. R. BRODE, E. G. PEARSON und G. M. WYMAN. *The Relation between the Absorption Spectra and the Chemical Constitution of Dyes. XXVII. Cis-Trans Isomerism and Hydrogen Bonding in Indigo Dyes.* *Journal of the American Chemical Society* 76(4) (1. Feb. 1954), S. 1034–1036 (siehe S. 42–45).
- [BR68] J. BLANC und D. L. ROSS. *Procedure for Determining the Absorption Spectra of Mixed Photochromic Isomers not Requiring Their Separation.* *The Journal of Physical Chemistry* 72(8) (1968), S. 2817–2824 (siehe S. 64).
- [BR85] Z. BOR und B. RÁCZ. *Group Velocity Dispersion in Prisms and Its Application to Pulse Compression and Travelling-Wave Excitation.* *Optics Communications* 54(3) (1. Juni 1985), S. 165–170 (siehe S. 21).
- [Bre03] J. BREDENBECK et al. *Picosecond Conformational Transition and Equilibration of a Cyclic Peptide.* *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 100(11) (27. Mai 2003), S. 6452–6457 (siehe S. 80).

- [Bre05] J. BREDENBECK, J. HELBING, J. R. KUMITA, G. A. WOOLLEY und P. HAMM. *α -Helix Formation in a Photoswitchable Peptide Tracked from Picoseconds to Microseconds by Time-Resolved IR Spectroscopy*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 102(7) (15. Feb. 2005), S. 2379–2384 (siehe S. 80).
- [Bru09] T. BRUST et al. *Photochemistry with thermal versus optical excess energy: Ultrafast cycloreversion of indolylfulgides and indolylfulgimides*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 207(2) (25. Sep. 2009), S. 209–216 (siehe S. 106).
- [Bru10] T. BRUST et al. *Fulgides: Efficiency of the Ring-opening Reaction Tuned by Optical Pre-excitation. Ultrafast Phenomena XVII: Proceedings of the 17th International Conference*. Snowmass, Colorado: Oxford University Press, Inc, M. Chergui, D. Jonas, E. Riedle, R.W. Schoenlein, A. Taylor, eds., 18. Juli 2010, S. 364–366 (siehe S. 106).
- [CHS59] M. CALVIN, J. HERMANS und H. A. SCHERAGA. *Effect of Deuterium on the Strength of Hydrogen Bonds*. Journal of the American Chemical Society 81(19) (1. Okt. 1959), S. 5048–5050 (siehe S. 77).
- [CHV12] A. S. CHATTERLEY, D. A. HORKE und J. R. R. VERLET. *On the Intrinsic Photophysics of Indigo: A Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy Study of the Indigo Carmine Dianion*. Physical Chemistry Chemical Physics 14(46) (7. Nov. 2012), S. 16155–16161 (siehe S. 45).
- [Cor06] T. CORDES et al. *Hemithioindigo-Based Photoswitches as Ultrafast Light Trigger in Chromopeptides*. Chemical Physics Letters 428(1) (8. Sep. 2006), S. 167–173 (siehe S. 81–83, 119).
- [Cor07] T. CORDES et al. *Photochemical Z→E Isomerization of a Hemithioindigo/Hemistilbene Omega-Amino Acid*. ChemPhysChem: A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry 8(11) (6. Aug. 2007), S. 1713–1721 (siehe S. 81–86).
- [Cor08a] T. CORDES, T. SCHADENDORF, B. PRIEWISCH, K. RÜCK-BRAUN und W. ZINTH. *The Hammett Relationship and Reactions in the Excited Electronic State: Hemithioindigo Z/E-Photoisomerization*. The Journal of Physical Chemistry A 112(4) (1. Jan. 2008), S. 581–588 (siehe S. 81–87).
- [Cor08b] T. CORDES, T. SCHADENDORF, K. RÜCK-BRAUN und W. ZINTH. *Chemical Control of Hemithioindigo-Photoisomerization – Substituent effects on Different Molecular Parts*. Chemical Physics Letters 455(4) (10. Apr. 2008), S. 197–201 (siehe S. 81–86).
- [Cor09] T. CORDES et al. *Ultrafast Hemithioindigo-Based Peptide-Switches*. Chemical Physics 358(1) (30. März 2009), S. 103–110 (siehe S. 81–83).

- [CT85] A. CORVAL und H. TROMMSDORFF. *The Excited-State of Cis-Thioindigo*. Journal De Physique 46 (C-7 Okt. 1985), S. 447–451 (siehe S. 49, 64).
- [CW00] P. CELANI und H.-J. WERNER. *Multireference Perturbation Theory for Large Restricted and Selected Active Space Reference Wave Functions*. The Journal of Chemical Physics 112(13) (1. Apr. 2000), S. 5546–5557 (siehe S. 121).
- [DD03] C. DUGAVE und L. DEMANGE. *Cis-Trans Isomerization of Organic Molecules and Biomolecules: Implications and Applications*. Chemical reviews 103(7) (Juli 2003), S. 2475–2532 (siehe S. 80, 82).
- [DHP71] R. DITCHFIELD, W. J. HEHRE und J. A. POPLE. *Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules*. The Journal of Chemical Physics 54(2) (15. Jan. 1971), S. 724–728 (siehe S. 116, 121).
- [Dit12] M. DITTMANN. *Charakterisierung der Thioindigoderivate*. Bericht (1-8). Dortmund, 2012, S. 1–9 (siehe S. 51, 68, 69).
- [Dit14a] M. DITTMANN. *Chemische Biologie von Membranproteinen: Synthese und Modifikation des Transducers NpHtrII aus dem Photorezeptor-Komplex von Natronomonas pharaonis*. Diss. Dortmund: Technische Universität Dortmund, 2014 (siehe S. 113).
- [Dit14b] M. DITTMANN et al. *Photostability of 4,4'-Dihydroxythioindigo, a Mimetic of Indigo*. Angewandte Chemie International Edition 53(2) (2014), S. 591–594 (siehe S. 41, 45, 47–49, 60, 65, 113, 116).
- [Don06] S. L. DONG et al. *A Photocontrolled Beta-Hairpin Peptide*. Chemistry - A European Journal 12(4) (23. Jan. 2006), S. 1114–1120 (siehe S. 80).
- [Dut02] A. DUTLY. *Geschichte des Indigos*. Inst.f.Chemie-/Bioingenieurwissenschaft ETH-Zürich. 2002. URL: <http://web.archive.org/web/20070722220943/http://www.dutly.ch/indigohtml/indigo1.html> (besucht am 09.06.2015) (siehe S. 35–38, 44).
- [Eag94] M. EAGLESON. *Concise Encyclopedia Chemistry*. Walter de Gruyter, 1994. 1216 S. (siehe S. 40).
- [EFM01] K. EGGERS, T. M. FYLES und P. J. MONTOYA-PELAEZ. *Synthesis and Characterization of Photoswitchable Lipids Containing Hemithioindigo Chromophores*. The Journal of Organic Chemistry 66(9) (4. Mai 2001), S. 2966–2977 (siehe S. 82, 87).
- [Erd08] M. ERDELYI et al. *Chemistry and Folding of Photomodulable Peptides - Stilbene and Thioaurone-Type Candidates for Conformational Switches*. Organic & Biomolecular Chemistry 6(23) (2008), S. 4356–4373 (siehe S. 82).

- [FH80] J. FABIAN und H. HARTMANN. *Indigoid Dyes. Light Absorption of Organic Colorants*. Reactivity and Structure: Concepts in Organic Chemistry (12). Springer Berlin Heidelberg, 1. Jan. 1980, S. 115–136 (siehe S. 43).
- [FMG84] R. L. FORK, O. E. MARTINEZ und J. P. GORDON. *Negative Dispersion Using Pairs of Prisms*. Optics Letters 9(5) (1. Mai 1984), S. 150–152 (siehe S. 21).
- [Fra82] M. FRANCL et al. *Self-Consistent Molecular-Orbital Methods .23. a Polarization-Type Basis Set for 2nd-Row Elements*. Journal of Chemical Physics 77(7) (1982), S. 3654–3665 (siehe S. 116, 121).
- [Fri07] P. FRIEDLAENDER. *Thionaphtene Derivatives and Thioindigo*. Justus Liebig's Annalen der Chemie 351 (1907), S. 390–420 (siehe S. 40).
- [Fri09] M. J. FRISCH et al. *Gaussian 09, Rev. C. 01*, Gaussian. Inc., Wallingford CT (2009) (siehe S. 116, 121).
- [Fri16] P. FRIEDLAENDER. *Über Oxy- und Methoxy-Derivate des Thioindigos*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 49(1) (1. Jan. 1916), S. 955–966 (siehe S. 41).
- [Fuk90] K. FUKUNISHI et al. *Cis/Trans Isomerization of Thioindigo Derivatives Adsorbed on Silica Gel Modified with Octadecyl Groups*. Bulletin of the Chemical Society of Japan 63(12) (1990), S. 3701–3703 (siehe S. 49, 64).
- [Ful99] P. W. W. FULLER. *The Use of Spark Photography in Scientific Research*. Shock Waves 9(5) (Okt. 1999), S. 353–365 (siehe S. 6, 7).
- [Gar13] C. GARCÍA-IRIEPA, M. MARAZZI, L. M. FRUTOS und D. SAMPEDRO. *E/Z Photochemical Switches: Syntheses, Properties and Applications*. RSC Advances 3(18) (2013), S. 6241 (siehe S. 80–82).
- [GH78] K. H. GRELLMANN und P. HENTZSCHEL. *Mechanism of the Photochemical Cis \rightleftharpoons Trans Isomerization of Thioindigo and 6,6'-Diethoxy-Thioindigo in Solution*. Chemical Physics Letters 53(3) (1. Feb. 1978), S. 545–551 (siehe S. 64, 75).
- [GL60] P. K. GLASOE und F. A. LONG. *Use of Glass Electrodes to Measure Acidities in Deuterium Oxide*. The Journal of Physical Chemistry 64(1) (1. Jan. 1960), S. 188–190 (siehe S. 76).
- [Gł12] E. D. GŁOWACKI et al. *Indigo and Tyrian Purple - From Ancient Natural Dyes to Modern Organic Semiconductors*. Israel Journal of Chemistry 52(6) (Juni 2012), S. 540–551 (siehe S. 35–38, 40, 42).
- [GN00] D. GUILLAUMONT und S. NAKAMURA. *Calculation of the Absorption Wavelength of Dyes Using Time-Dependent Density-Functional Theory (TD-DFT)*. Dyes and Pigments 46(2) (Aug. 2000), S. 85–92 (siehe S. 43).

- [HP92] A. HELD und D. W. PRATT. *Hydrogen Bonding in the Symmetry-Equivalent C_{2h} Dimer of 2-Pyridone in Its S_0 and S_2 Electronic States. Effect of Deuterium Substitution.* The Journal of Chemical Physics 96(7) (1. Apr. 1992), S. 4869–4876 (siehe S. 77).
- [Hub01] R. HUBER, H. SATZGER, W. ZINTH und J. WACHTVEITL. *Noncollinear Optical Parametric Amplifiers with Output Parameters Improved by the Application of a White Light Continuum Generated in CaF_2 .* Optics Communications 194(4) (15. Juli 2001), S. 443–448 (siehe S. 115).
- [Iwa11] I. IWAKURA. *The Experimental Visualisation of Molecular Structural Changes During Both Photochemical and Thermal Reactions by Real-Time Vibrational Spectroscopy.* Physical Chemistry Chemical Physics 13(13) (16. März 2011), S. 5546–5555 (siehe S. 43, 45).
- [IYK09] I. IWAKURA, A. YABUSHITA und T. KOBAYASHI. *Why is Indigo Photo-stable over Extremely Long Periods?* Chemistry Letters 38(11) (2009), S. 1020–1021 (siehe S. 45).
- [IYK10] I. IWAKURA, A. YABUSHITA und T. KOBAYASHI. *Kinetic Isotope Effect on the Proton-Transfer in Indigo Carmine.* Chemical Physics Letters 484(4) (7. Jan. 2010), S. 354–357 (siehe S. 45, 78).
- [Jac06] D. JACQUEMIN, J. PREAT, V. WATHELET und E. A. PERPÈTE. *Substitution and Chemical Environment Effects on the Absorption Spectrum of Indigo.* The Journal of Chemical Physics 124(7) (21. Feb. 2006), S. 074104 (siehe S. 42, 43).
- [KB87] J. D. KAFKA und T. BAER. *Prism-Pair Dispersive Delay Lines in Optical Pulse Compression.* Optics Letters 12(6) (1. Juni 1987), S. 401–403 (siehe S. 21).
- [Ket11] F. KETTNER et al. *Selective Crystallization of Indigo B by a Modified Sublimation Method and Its Redetermined Structure.* Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online 67(11) (15. Nov. 2011), o2867–o2867 (siehe S. 44).
- [KL63] M. KLESSINGER und W. LÜTTKE. *Theoretische und spektroskopische Untersuchungen an Indigo-Farbstoffen — II: Das chromophore System der Indigo-Farbstoffe.* Tetrahedron 19, Supplement 2 (Aug. 1963), S. 315–335 (siehe S. 40, 42–44).
- [KL66] M. KLESSINGER und W. LÜTTKE. *Theoretische und spektroskopische Untersuchungen an Indigo-Farbstoffen, III. Der Einfluß zwischenmolekularer Wasserstoffbrücken auf die Spektren von Indigo im festen Zustand.* Chemische Berichte 99(7) (1. Juli 1966), S. 2136–2145 (siehe S. 42).
- [Kle53] F. KLEMM. *Baeyer, Adolf Johann Friedrich Wilhelm Ritter von. Neue Deutsche Biographie.* 1. 1953, S. 534–536 (siehe S. 39).

- [KS12] N. R. KRISHNASWAMY und C. N. SUNDARESAN. *Fascinating Organic Molecules from Nature*. Resonance 17(11) (Nov. 2012), S. 1022–1033 (siehe S. 35).
- [KW75] A. KIRSCH und G. WYMAN. *Evidence for Intermediacy of Triplet-State in Direct Photoisomerization*. Journal of Physical Chemistry 79(5) (1975), S. 543–544 (siehe S. 74, 75).
- [KW77] A. D. KIRSCH und G. M. WYMAN. *Excited State Chemistry of Indigoid Dyes. 5. The Intermediacy of the Triplet State in the Direct Photoisomerization and the Effect of Substituents*. The Journal of Physical Chemistry 81(5) (1. März 1977), S. 413–420 (siehe S. 40, 46, 47, 64, 74, 75).
- [KW85] P. J. KNOWLES und H.-J. WERNER. *An Efficient Second-Order MC SCF Method for Long Configuration Expansions*. Chemical Physics Letters 115(3) (5. Apr. 1985), S. 259–267 (siehe S. 115, 121).
- [Lai06] S. LAIMGRUBER, H. SCHACHENMAYR, B. SCHMIDT, W. ZINTH und P. GILCH. *A Femtosecond Stimulated Raman Spectrograph for the Near Ultraviolet*. Applied Physics B 85(4) (1. Dez. 2006), S. 557–564 (siehe S. 115).
- [Lak10] J. R. LAKOWICZ. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3rd ed. 2006. Corr. 4th printing 2010. New York: Springer, 11. Juni 2010. 954 S. (siehe S. 1, 3, 4, 18, 24, 68, 115, 119).
- [Led14] F. J. LEDERER, F. F. GRAUPNER, B. MAERZ, M. BRAUN und W. ZINTH. *Excimer Formation in 9,10-Dichloroanthracene – Solutions and Crystals*. Chemical Physics 428 (15. Jan. 2014), S. 82–89 (siehe S. 100).
- [LEK88] F. LAERMER, T. ELSAESSER und W. KAISER. *Femtosecond Spectroscopy of Excited-State Proton Transfer in 2-(2'-Hydroxyphenyl)Benzothiazole*. Chemical Physics Letters 148(2) (8. Juli 1988), S. 119–124 (siehe S. 45).
- [LHK66] W. LÜTTKE, H. HERMANN und M. KLESSINGER. *Theoretically and Experimentally Determined Properties of the Fundamental Indigo Chromophore*. Angewandte Chemie International Edition in English 5(6) (1. Juni 1966), S. 598–599 (siehe S. 42, 43, 46).
- [Lid95] D. R. LIDE. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 76th Edition*. 76 edition. Boca Raton, Fla.; London: CRC Press, 8. Juni 1995. 2576 S. (siehe S. 94).
- [Lip55] E. LIPPERT. *Dipolmoment und Elektronenstruktur von angeregten Molekülen*. Zeitschrift für Naturforschung A - Astrophysik, Physik und physikalische Chemie 10(7) (1955), S. 541–545 (siehe S. 99).

- [LK64] W. LÜTTKE und M. KLESSINGER. *Theoretische und spektroskopische Untersuchungen an Indigofarbstoffen, I. Infrarot- und Lichtabsorptionsspektren einfacher Indigofarbstoffe*. Chemische Berichte 97(8) (1. Aug. 1964), S. 2342–2357 (siehe S. 42, 43).
- [Lou04] T. LOUGHEED, V. BORISENKO, T. HENNIG, K. RUCK-BRAUN und G. A. WOOLLEY. *Photomodulation of Ionic Current through Hemithioindigo-Modified Gramicidin Channels*. Organic & Biomolecular Chemistry 2(19) (7. Okt. 2004), S. 2798–2801 (siehe S. 80, 87).
- [Mae14] B. MAERZ et al. *Making Fast Photoswitches Faster—Using Hammett Analysis to Understand the Limit of Donor–Acceptor Approaches for Faster Hemithioindigo Photoswitches*. Chemistry – A European Journal (11. Sep. 2014), DOI:10.1002/chem.201403661 (siehe S. 106).
- [Mar98] Y. MARCUS. *The Properties of Solvents*. 1 edition. Chichester ; New York: Wiley, 20. Okt. 1998 (siehe S. 51, 69, 70, 76, 94).
- [McG97] P. F. MCGARRY, S. JOCKUSCH, Y. FUJIWARA, N. A. KAPRINIDIS und N. J. TURRO. *DMSO Solvent Induced Photochemistry in Highly Photostable Compounds. The Role of Intermolecular Hydrogen Bonding*. The Journal of Physical Chemistry A 101(5) (1. Jan. 1997), S. 764–767 (siehe S. 62, 78).
- [McR57] E. G. MCRAE. *Theory of Solvent Effects on Molecular Electronic Spectra. Frequency Shifts*. The Journal of Physical Chemistry 61(5) (1. Mai 1957), S. 562–572 (siehe S. 99).
- [Mel06] J. S. S. de MELO et al. *Spectral and Photophysical Studies of Substituted Indigo Derivatives in Their Keto Forms*. ChemPhysChem: A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry 7(11) (13. Nov. 2006), S. 2303–2311 (siehe S. 42–45).
- [MI61] M. MOSTOSLAVSKII und V. IZMAILSKII. *Absorption Spectra of 3-Oxo-2,3-Dihydrothionaphthene and Its Derivatives .3.* Journal of General Chemistry USSR 31(1) (1961), 21ff (siehe S. 82).
- [MI63] M. MOSTOSLAVSKII und V. IZMAILSKII. *Absorption Spectra of 3-Keto-2,3-Dihydrothionaphthene and Its Derivatives .5. Effect of Ortho Substituents on Absorption Spectra and on Stability to Action of Light of Substituents of 2-Benzylidene-Keto-2,3-Dihydrothionaphthene*. Journal of General Chemistry USSR 33(3) (1963), 727ff (siehe S. 82).
- [MI65] M. MOSTOSLAVSKII und V. IZMAILSKII. *Absorption Spectra of Benzo[b]thiophen-3(2H)-1 and Its Derivatives*. Journal of General Chemistry USSR 35(3) (1965), 519ff (siehe S. 82).

- [MKK55] N. MATAGA, Y. KAIFU und M. KOIZUMI. *The Solvent Effect on Fluorescence Spectrum, Change of Solute-Solvent Interaction during the Lifetime of Excited Solute Molecule*. Bulletin of the Chemical Society of Japan 28(9) (1955), S. 690–691 (siehe S. 99).
- [MKK56] N. MATAGA, Y. KAIFU und M. KOIZUMI. *Solvent Effects upon Fluorescence Spectra and the Dipolemoments of Excited Molecules*. Bulletin of the Chemical Society of Japan 29(4) (1956), S. 465–470 (siehe S. 99).
- [MMM04] J. S. S. de MELO, A. P. MOURA und M. J. MELO. *Photophysical and Spectroscopic Studies of Indigo Derivatives in Their Keto and Leuco Forms*. The Journal of Physical Chemistry A 108(34) (1. Aug. 2004), S. 6975–6981 (siehe S. 43–45).
- [MOM84] Y. MAEDA, T. OKADA und N. MATAGA. *Picosecond Spectroscopy of Trans-Thioindigo and the Mechanism of Trans→Cis Photoisomerization*. The Journal of Physical Chemistry 88(6) (1. März 1984), S. 1117–1119 (siehe S. 47, 64, 74–76).
- [Mor13] M. MORENO, J. M. ORTIZ-SÁNCHEZ, R. GELABERT und J. M. LLUCH. *A Theoretical Study of the Photochemistry of Indigo in Its Neutral and Dianionic (Leucoindigo) Forms*. Physical Chemistry Chemical Physics 15(46) (6. Nov. 2013), S. 20236–20246 (siehe S. 45).
- [MSI62a] M. MOSTOSLAVSKII, M. SHAPKINA und V. IZMAILSKII. *Absorption Spectra of 3-Oxo-2,3-Dihydrothionaphthene and Its Derivatives .4. Effect of Solvents on Magnitude of Solvatochromic Shift of Absorption Maximum*. Journal of General Chemistry USSR 32(6) (1962), 1731ff (siehe S. 82).
- [MSI62b] M. MOSTOSLAVSKII, I. SHEVCHUK und V. IZMAILSKII. *Nature of Phototropic Changes of Absorption Spectra of Thioindogenides*. Journal of General Chemistry USSR 32(2) (1962), 657ff (siehe S. 82).
- [Mue84] F. MUELLER. *Portrait of Adolf von Baeyer | Chemical Heritage Foundation*. Photograph by Friedrich Mueller München, Germany; Williams Haynes Portrait Collection. 1884. URL: <http://www.chemheritage.org/discover/collections/collection-items/photographs/portrait-of-adolf-von-baeyer-090.aspx> (besucht am 08.07.2014) (siehe S. 39).
- [Neh12] K. NEHLS. *Pikosekunden Emissionsmessungen mit einer Streackkamera: Charakterisierung und Anwendung*. Masterarbeit. München, 2012 (siehe S. 18, 21, 25).

- [Nen10] A. NENOV, T. CORDES, T. T. HERZOG, W. ZINTH und R. d. VIVIE-RIEDLE. *Molecular Driving Forces for Z/E Isomerization Mediated by Heteroatoms: The Example Hemithioindigo*. The Journal of Physical Chemistry A 114(50) (23. Dez. 2010), S. 13016–13030 (siehe S. 81–86, 95–97, 99).
- [Nor91] T. M. NORDLUND. *Streak Cameras for Time-Domain Fluorescence. Topics in Fluorescence Spectroscopy: Volume 1: Techniques*. Hrsg. von J. R. LAKOWICZ. Topics in Fluorescence Spectroscopy (1). Springer Science & Business Media, 1. Jan. 1991, S. 183–260 (siehe S. 4, 6–8, 10, 11, 17).
- [Pro] PROXIVISION GMBH. *ProxiVision GmbH Phosphor Screens – Product Information*. URL: <http://www.proxivision.de/products/phosphor-screen.html#phosphors> (besucht am 29.01.2015) (siehe S. 11).
- [Reg12] N. REGNER et al. *Light-Switchable Hemithioindigo–Hemistilbene-Containing Peptides: Ultrafast Spectroscopy of the Z → E Isomerization of the Chromophore and the Structural Dynamics of the Peptide Moiety*. The Journal of Physical Chemistry B 116(14) (12. Apr. 2012), S. 4181–4191 (siehe S. 80–83).
- [Rie00] E. RIEDLE et al. *Generation of 10 to 50 fs Pulses Tunable Through All of the Visible and the NIR*. Applied Physics B 71(3) (1. Sep. 2000), S. 457–465 (siehe S. 21, 115).
- [RM06] C. RENNER und L. MORODER. *Azobenzene as Conformational Switch in Model Peptides*. ChemBioChem : A European Journal of Chemical Biology 7(6) (Juni 2006), S. 868–78 (siehe S. 80).
- [RMW57] D. A. ROGERS, J. D. MARGERUM und G. M. WYMAN. *Spectroscopic Studies on Dyes. IV. The Fluorescence Spectra of Thioindigo Dyes*. Journal of the American Chemical Society 79(10) (1. Mai 1957), S. 2464–2468 (siehe S. 46, 64).
- [RO77] L. S. S. RÉAMONN und W. I. O’SULLIVAN. *Configuration of 2-Arylmethylene-2,3-Dihydro-5-Methylbenzo[B]Thiophen-3-Ones*. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1 (9) (1. Jan. 1977), S. 1009–1012 (siehe S. 82).
- [Ros71] D. L. ROSS. *Photochromic Indigoids III: A Photochromic Element Based on the Cis-Trans Photoisomerization of a Thioindigo Dye*. Applied Optics 10(3) (1. März 1971), S. 571 (siehe S. 46, 64).
- [RW95] J. ROSENGAUS und I. WILLNER. *Control of the Thermal Cis to Trans Isomerizations of Azobenzene and Thioindigo Derivatives by the Formation of Supramolecular H-Bonded Assemblies*. Journal of Physical Organic Chemistry 8(1) (1. Jan. 1995), S. 54–62 (siehe S. 49, 64).

- [SB62] S. J. STRICKLER und R. A. BERG. *Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules*. The Journal of Chemical Physics 37(4) (1962), S. 814 (siehe S. 51).
- [Sch00] K. SCHEIDT. *Review of Streak Cameras for Accelerators: Features, Applications and Results. Proceedings of EPAC 2000, Vienna, Austria*. Seventh European Particle Accelerator Conference. Vienna, Austria, 2000 (siehe S. 18, 26).
- [Sch97] H. SCHMIDT. *Indigo - 100 Jahre industrielle Synthese*. Chemie in unserer Zeit 31(3) (Juni 1997), S. 121–128 (siehe S. 35, 37–40).
- [Sek92] T. SEKI, T. TAMAKI, T. YAMAGUCHI und K. ICHIMURA. *Photochromism of Hemithioindigo Derivatives. II. Photochromic Behaviors in Bilayer Membranes and Related Systems*. Bulletin of the Chemical Society of Japan 65(3) (1992), S. 657–663 (siehe S. 82).
- [SHR07] T. SCHADENDORF, C. HOPPMANN und K. RUECK-BRAUN. *Synthesis of Rigid Photoswitchable Hemithioindigo Omega-Amino Acids*. Tetrahedron Letters 48(51) (17. Dez. 2007), S. 9044–9047 (siehe S. 87).
- [SN42] S. E. SHEPPARD und P. T. NEWSOME. *The Effect of Solvents on the Absorption Spectra of Dyes. II. Some Dyes Other than Cyanines*. Journal of the American Chemical Society 64(12) (1. Dez. 1942), S. 2937–2946 (siehe S. 42).
- [Spö02] S. SPÖRLEIN et al. *Ultrafast Spectroscopy Reveals Subnanosecond Peptide Conformational Dynamics and Validates Molecular Dynamics Simulation*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 99(12) (11. Juni 2002), S. 7998–8002 (siehe S. 80, 119).
- [SR03] W. STEINLE und K. RÜCK-BRAUN. *Synthesis and Characterization of Novel Bifunctional Hemithioindigo Chromophores*. Organic Letters 5(2) (23. Jan. 2003), S. 141–144 (siehe S. 87).
- [SR97] L. SERRANO-ANDRÉS und B. O. ROOS. *A Theoretical Study of the Indigoid Dyes and Their Chromophore*. Chemistry – A European Journal 3(5) (1. Mai 1997), S. 717–725 (siehe S. 43, 45).
- [Ste00] E. STEINGRUBER. *Indigo and Indigo Colorants. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Hrsg. von WILEY-VCH VERLAG GMBH & CO. KGAA. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Juni 2000 (siehe S. 36, 37, 42).
- [Taf85] R. W. TAFT, J.-L. M. ABBOUD, M. J. KAMLET und M. H. ABRAHAM. *Linear Solvation Energy Relations*. Journal of Solution Chemistry 14(3) (1. März 1985), S. 153–186 (siehe S. 90).

- [TM00] N. TAMAI und H. MIYASAKA. *Ultrafast Dynamics of Photochromic Systems*. Chemical Reviews 100(5) (10. Mai 2000), S. 1875–1890 (siehe S. 80–82).
- [TS95] E. TATSCH und B. SCHRADER. *Near-Infrared Fourier Transform Raman Spectroscopy of Indigoids*. Journal of Raman Spectroscopy 26(6) (1. Juni 1995), S. 467–473 (siehe S. 43–45).
- [WB51] G. M. WYMAN und W. R. BRODE. *The Relation between the Absorption Spectra and the Chemical Constitution of Dyes XXII. Cis-Trans Isomerism in Thioindigo Dyes*. Journal of the American Chemical Society 73(4) (1. Apr. 1951), S. 1487–1493 (siehe S. 46, 64).
- [Wel13] N. WELSCH. *RÖMPP - Indigo - Georg Thieme Verlag KG*. 2013. URL: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-09-00480> (besucht am 09.06.2015) (siehe S. 37, 42).
- [Wel14] N. WELSCH. *RÖMPP - Thioindigo - Georg Thieme Verlag KG*. 2014. URL: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-20-01465> (besucht am 09.06.2015) (siehe S. 45).
- [Wer10] H.-J. WERNER et al. *MOLPRO, version 2010.1, A Package of ab initio Programs*. see <http://www.molpro.net>. molpro, 2010 (siehe S. 115).
- [Wer12] H.-J. WERNER et al. *MOLPRO, version 2012.1, A Package of ab initio Programs*. see <http://www.molpro.net>. molpro, 2012 (siehe S. 121).
- [WK85] H.-J. WERNER und P. J. KNOWLES. *A Second Order Multiconfiguration SCF Procedure with Optimum Convergence*. The Journal of Chemical Physics 82(11) (1. Juni 1985), S. 5053–5063 (siehe S. 115, 121).
- [WW56a] J. WEINSTEIN und G. M. WYMAN. *Spectroscopic Studies on Dyes. I. The Association of Indigo Dyes in the Solid Phase*. Journal of the American Chemical Society 78(11) (1. Juni 1956), S. 2387–2390 (siehe S. 42).
- [WW56b] J. WEINSTEIN und G. M. WYMAN. *Spectroscopic Studies on Dyes. II. The Structure of N,N'-Dimethylindigo*. Journal of the American Chemical Society 78(16) (1. Aug. 1956), S. 4007–4010 (siehe S. 42, 76, 78).
- [Wym71] G. M. WYMAN. *The Interaction of Excited Thioindigo with Hydroxylic Compounds and Its Implications on the Photostability of Indigo*. Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications (21) (1. Jan. 1971), S. 1332–1334 (siehe S. 74–76).
- [WZ73] G. M. WYMAN und B. M. ZARNEGAR. *Excited State Chemistry of Indigoid Dyes. II. Interaction of Thio- and Selenoindigo Dyes with Hydroxylic Compounds and Its Implications on the Photostability of Indigo*. The Journal of Physical Chemistry 77(10) (1. Mai 1973), S. 1204–1207 (siehe S. 64, 74–76).

- [Yam92] T. YAMAGUCHI, T. SEKI, T. TAMAKI und K. ICHIMURA. *Photochromism of Hemithioindigo Derivatives. I. Preparation and Photochromic Properties in Organic Solvents*. Bulletin of the Chemical Society of Japan 65(3) (1992), S. 649–656 (siehe S. 82, 87).
- [YSD11] S. YAMAZAKI, A. L. SOBOLEWSKI und W. DOMCKE. *Molecular Mechanisms of the Photostability of Indigo*. Physical Chemistry Chemical Physics 13(4) (2011), S. 1618 (siehe S. 43–45, 58, 61).
- [Zha05] L. ZHAO, J. L. P. LUSTRES, V. FARZTDINOV und N. P. ERNSTING. *Femtosecond Fluorescence Spectroscopy by Upconversion with Tilted Gate Pulses*. Physical Chemistry Chemical Physics 7(8) (2005), S. 1716–1725 (siehe S. 116).
- [ZZ08] W. ZINTH und U. ZINTH. *Optik: Lichtstrahlen - Wellen - Photonen*. verbesserte Auflage. München; Wien: Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 3. Nov. 2008 (siehe S. 25).

Danksagung

Ich danke allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt dabei:

Prof. Dr. Wolfgang Zinth für unermüdliche Unterstützung und viele gute Ratschläge, seine zugewandte kritische Betreuung meiner Promotion, insbesondere im Schreibprozess, seinen Enthusiasmus an der eigenen Arbeit und seinem Fachgebiet.

Prof. Dr. Regina de Vivie-Riedle für die Übernahme des Zweitgutachtens und die damit verbundene Arbeit. Darüber hinaus möchte ich mich für die Unterstützung in den Theorieteilen der Thioindigo- und HTI-Projekte durch quantenchemische Rechnungen und intensive Diskussionen bedanken. An dieser Stelle sei auch Sven Oesterling und Artur Nenov herzlichst gedankt.

Freunden und Kollegen der AG Prof. Zinth Anne Reiner, Benjamin März, Dominik Bucher, Andreas Deeg, Julian Schauseil, Florian Lederer, Florian Trommer und vielen, vielen anderen für wesentlich mehr als eine gute Zusammenarbeit in meiner Zeit am BMO.

Den Mitarbeitern der AG Prof. Riedle, insbesondere Christian Homann, Maximilian Bradler und Nils Krebs für Ratschläge und tatkräftige Unterstützung bei Problemen mit NOPA- und Lasersystemen. Darüber hinaus war der rege Erfahrungsaustausch zwischen den experimentellen Arbeitsgruppen inspirierend und effektiv.

Den Mitarbeitern der AGs Prof. Tavan, Prof. Huber und Prof. Gilch insbesondere Sebastian Bauer, Christoph Wichmann, Magnus Schwörer, Gerald Mathias, Paul Tavan, Sebastian Karpf, Robert Huber, Gerald Ryseck, Thomas Schmierer, Peter Gilch und vielen anderen mehr für interessante Diskussionen, die gute Atmosphäre und Ermutigungen in allen Mühen einer Promotion.

Karl-Heinz Mantel und Florian Trommer, den beiden Administratoren, die stets eine große Unterstützung waren.

Der Werkstatt und damit Rudi Schwarz, Alfons Storck, Christian Hausmann und Harlad Hoppe für die schnelle und präzise Arbeit, die vielen praktischen Ratschläge, die Bodenständigkeit und gute Laune.

Dem Lehrstuhl-Sekretariat, Frau Alexandra Michaelis und Frau Marianne Widmann-Diermeier, für ihre zuverlässige Hilfe nicht allein in Verwaltungsangelegenheiten.

Meinen Freunden und meiner Familie für jede Art der Unterstützung, Rückhalt und Ermutigung und schließlich ausdauerndes Korrekturlesen.

